

# Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

Fait par : Mr. SOUKTANI Mohamed Amine

questions	Réponses
<b>1. Étude structurale</b>	
1.1.1	<p>✚ <b>Principe d'exclusion de Pauli :</b></p> <p>« Deux électrons d'un même atome ne peuvent pas avoir quatre nombres quantiques identiques, ils se différencient au moins par le nombre quantique magnétique de spin <math>m_s</math> ».</p> <p>✚ <b>Règle de Klechkowsky :</b></p> <p>« A l'état fondamental, on occupe les sous couches par ordre croissant de <math>(n + l)</math>, si deux sous couches ont même valeur de <math>(n + l)</math> on commence par celle qui a <math>n</math> le plus petit ».</p> <p style="text-align: center;">1s2s2p3s3p4s3d4p5s4d5p6s4f5d6p....</p>
1.1.2	<p>✚ <b>La structure électronique :</b></p> <p>➤ De carbone :</p> <p style="text-align: center;"><math>C(Z = 6): 1s^2 2s^2 2p^2</math> : Les électrons de valence sont : <math>2s^2 2p^2</math></p> <p>➤ D'oxygène :</p> <p style="text-align: center;"><math>O(Z = 8): 1s^2 2s^2 2p^4</math> : Les électrons de valence sont <math>2s^2 2p^4</math></p> <p>➤ De phosphore :</p> <p style="text-align: center;"><math>P(Z = 15): 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3</math> : Les électrons de valence sont : <math>3s^2 3p^3</math></p>
1.1.3	<p>✚ <b>La structure de Lewis :</b></p> <p>Pour établir le schéma de Lewis de ces molécules, on suit les étapes suivantes :</p> <p>➤ <b>Etape 1 :</b> On décompte le nombre d'<math>e^-</math> de valence de la molécule <math>N_V</math> ; on le divise par 2 pour avoir le nombre de doublets <math>N_D = \frac{N_V}{2}</math></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Pour <math>CO_2</math> : <math display="block">N_V = 4 + 2 \times 6 = 16 \text{ électrons de valence}</math><math display="block">N_D = N_V / 2 = 8 \text{ doublets}</math></li><li>• Pour <math>CO_3^{2-}</math> : <math display="block">N_V = 4 + (3 \times 6) + 2 = 24 \text{ électrons de valence}</math><math display="block">N_D = N_V / 2 = 12 \text{ doublets}</math></li></ul>

## Corrigé CNC session2017-Chimie MP

- Pour  $PO_4^{3-}$ :

$$N_V = 5 + (4 \times 6) + 3 = 32 \text{ électrons de valence}$$

$$N_D = N_V/2 = 16 \text{ doublets}$$

- **Etape 2 :** On place l'atome central entouré par les atomes terminaux en formant des liaisons simples, on place le reste de doublets sur les atomes terminaux et s'il reste un doublet ou un électron célibataire on le place sur l'atome central.

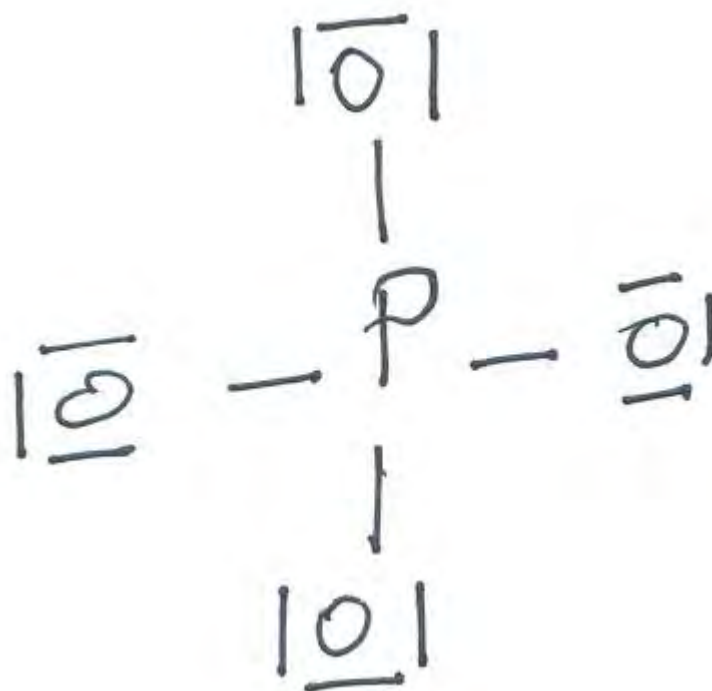
- Pour  $CO_2$  :



- Pour  $CO_3^{2-}$ :



- Pour  $PO_4^{3-}$ :

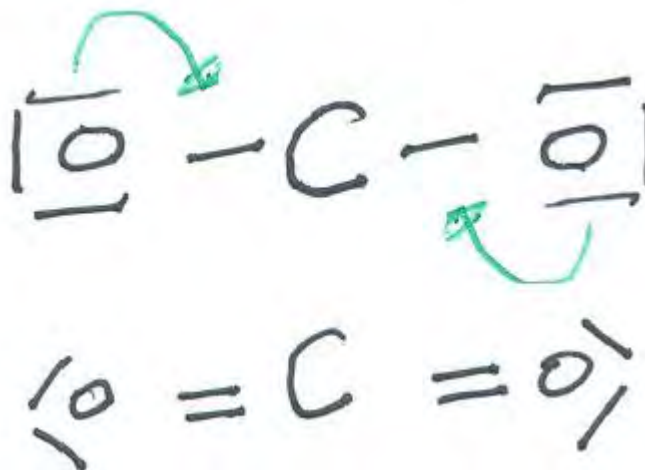


- **Etape 3** : On vérifie la règle de l'octet pour les atomes de la ligne  $n = 2$  en faisant partager l'un ou plusieurs doublets des atomes terminaux avec l'atome central.

On peut avoir extension de l'octet pour les atomes des lignes  $n \geq 3$ , à condition de ne pas dépasser **la valence maximale** pour l'atome central.

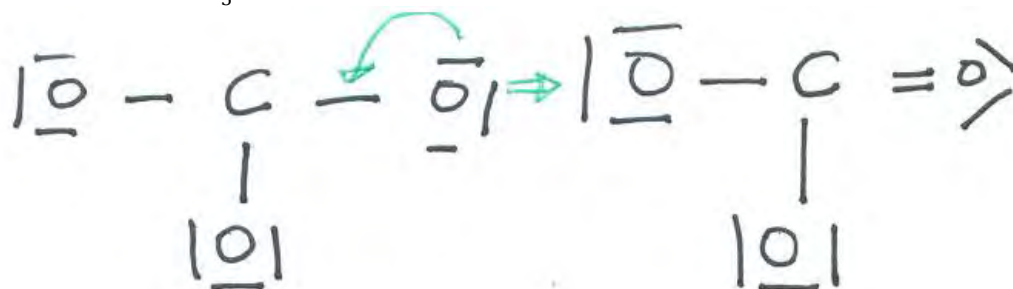
**la valence maximale** : le nombre maximal de doublets à former = le nombre d'électrons de valence pour les atomes  $n \geq 3$ .

- Pour  $\text{CO}_2$  :

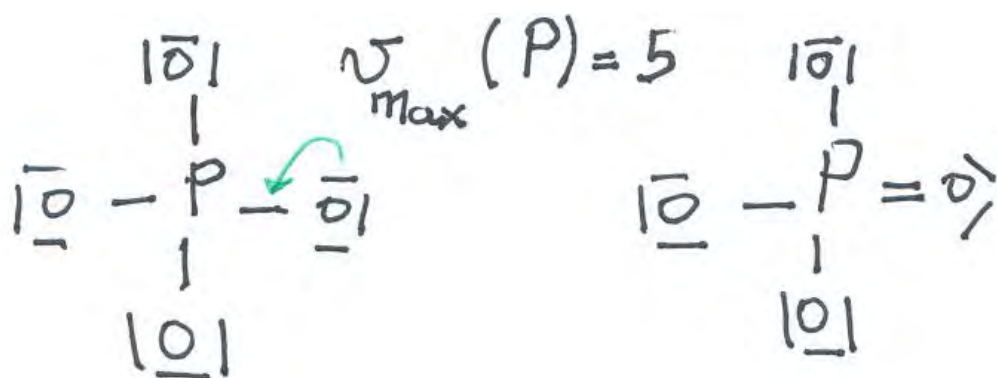


## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

- Pour  $CO_3^{2-}$ :



- Pour  $PO_4^{3-}$ :



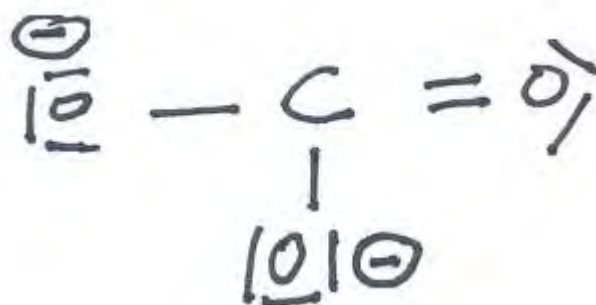
➤ **Etape 4 :** Le nombre de charge formelle  $Z$  de chaque atome est donné par :

$$Z = N_{V \text{ atome seul}} - N_{V \text{ atome engagé}}$$

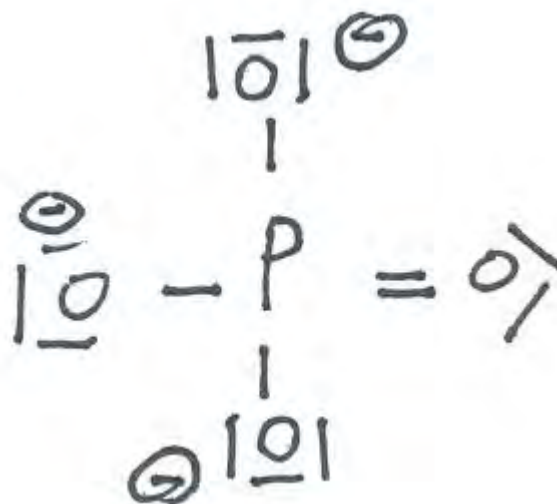
- Pour  $CO_2$  :



- Pour  $CO_3^{2-}$ :



- Pour  $PO_4^{3-}$ :



### ✚ La géométrie :

En se basant sur le schéma de Lewis et sur la formule  $AX_nE_m$  pour établir la géométrie des molécules par la théorie de Gillespie avec :

$A$  : l'atome central

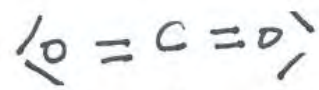
$X$  : atome terminal

$n$  : nombre d'atomes terminaux

$E$  : doublet libre sur l'atome central

$m$  : nombre de doublets libre sur l'atome central.

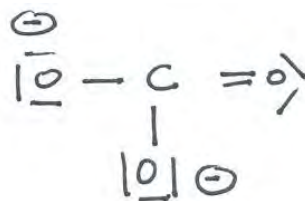
- Pour  $CO_2$  :



la molécule est de type :  $AX_2E_0$ .

La forme est linéaire

- Pour  $CO_3^{2-}$ :



la molécule est de type  $AX_3E_0$ .

$\Rightarrow$  La forme prévue: Triangulaire

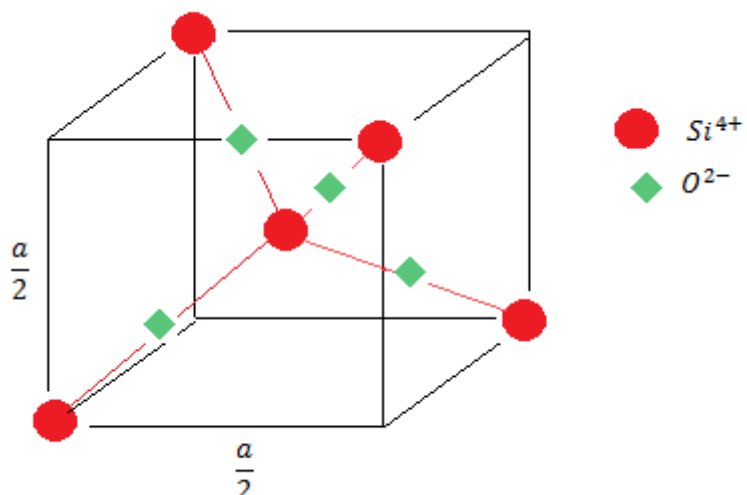


- Pour  $PO_4^{3-}$ :

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	<div style="text-align: center;"> </div> <p style="text-align: center;">la molécule est de type : <math>AX_4E_0</math></p> <p style="text-align: center;"><math>\Rightarrow</math> la forme prévue est tétraédrique</p> <div style="text-align: center;"> </div>
1.1.4	<p>Ca (Z=20) : <math>1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2</math> : Les électrons de valence sont : <math>4s^2</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Un élément de la famille du calcium est le magnésium Mg (Z=12) de structure électronique <math>1s^2 2s^2 2p^6 3s^2</math></li> </ul>
1.2.1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Si (Z=14) : <math>1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 \in n = 3</math></li> <li>• C (Z = 6) : <math>1s^2 2s^2 2p^2 \in n = 2</math></li> </ul> <p>Ces deux éléments possèdent la même forme de la C.V. et le même nombre d'électrons de valence. Donc ils appartiennent à la même famille.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Comparaison d'électronégativité :</b></li> </ul> <p><math>\chi</math> augmente du bas vers le haut dans une colonne</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Donc ;</p>

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	$\chi(C) > \chi(Si)$
1.2.2	<div style="text-align: center;">  </div> <p>La géométrie observée est tétraédrique.</p>
1.2.3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le nombre d'ions <math>Si^{4+}</math> par maille (d'arête <math>a</math>) est :  <math display="block">N_{Si^{4+}} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8 \text{ ions par maille d'arête } a</math> </li> <li>• Le nombre d'ions <math>O^{2-}</math> par maille (d'arête <math>a</math>) est :  <math display="block">N_{O^{2-}} = 4 \times 4 = 16 \text{ ions par maille d'arête } a</math> </li> </ul> <p>La structure chimique du composé est donc : <b><math>SiO_2</math></b></p>
<b>2. Calcination du calcaire</b>	
2.1	<p><math>AT = 298K</math> et <math>P = 1bar</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• L'enthalpie de réaction <math>\Delta_r H_1^0</math> :  <math display="block">\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H_1^0(CO_{2,g}) + \Delta_f H_1^0(CaO_s) - \Delta_f H_1^0(CaCO_{3,s})</math> <math display="block">\Delta_r H_1^0 = 177,4 \text{ KJ/mol}</math> </li> <li>• L'entropie de réaction <math>\Delta_r S_1^0</math> :  <math display="block">\Delta_r S_1^0 = S^0(CO_{2,g}) + S^0(CaO_s) - S^0(CaCO_{3,s})</math> <math display="block">\Delta_r S_1^0 = 158,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}</math> </li> </ul> <p><b>Commentaire :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Delta_r H_1^0 &gt; 0</math> : réaction endothermique (il absorbe de l'énergie thermique).</li> <li>• <math>\Delta_r S_1^0 &gt; 0</math> : le désordre augmente (le nombre de molécules gazeuses augmente au cours de la réaction <math>\Delta_r n_{gaz} = +1 &gt; 0</math>).</li> </ul>



## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

2.2	<p><math>AT = 298K</math> et <math>P = 1bar</math></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• L'enthalpie libre standard <math>\Delta_r G_1^0</math>:           <math display="block">\Delta_r G_1^0 = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0</math> <math display="block">\Delta_r G_1^0 = 177,4 - (298 \times 158,9 \times 10^{-3})</math> <math display="block">\Delta_r G_1^0 = 130 \text{ KJ/mol}</math> </li> </ul> <p>De plus ;</p> $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 + RT \ln Q$ $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0}$ <p>Or ;</p> $P_{O_2} = x_{O_2} P = P = 1 \text{ bar}$ <p>Donc :</p> $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$ $\Delta_r G_1 = \Delta_r G_1^0 = 130 \text{ KJ/mol} > 0$ <p>D'après le critère d'évolution spontanée <math>dG = \Delta_r G d\xi \leq 0</math> (<math>G</math> ne peut que décroître jusqu'à l'équilibre).</p> $\Delta_r G_1 > 0 \quad \longrightarrow \quad d\xi < 0$ <p>Donc ;</p> <p><b>La réaction (1) n'est pas possible a la temperature <math>T = 298K</math></b></p>
2.3	<p>On a :</p> $\frac{d\Delta_r H_1^0}{dT} = \Delta_r C_p^0$ $\Delta_r C_p^0 = C_p^0(CO_{2,g}) + C_p^0(CaO_s) - C_p^0(CaCO_{3,s})$ $\Delta_r C_p^0 = -2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r H_1^0(T_1) - \Delta_r H_1^0(T_0) = \Delta_r C_p^0(T_1 - T_0)$ $\Delta_r H_1^0(T_1) - \Delta_r H_1^0(T_0) = -1,804 \text{ KJ/mol}$ $\varepsilon = 100 \cdot \frac{\Delta_r H_1^0(T_1) - \Delta_r H_1^0(T_0)}{\Delta_r H_1^0(T_0)}$ $\varepsilon = -1,016\%$

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	<p>Avec une très bonne approximation, on peut considérer que <math>\Delta_r H_1^0(T)</math> est indépendante de la température dans l'intervalle <math>T_0 = 298 \text{ K} &lt; T &lt; T_1 = 1200 \text{ K}</math>.</p>				
2.4	<p>La variance est donnée par :</p> $v = N - K - r + 2 - \varphi$ <p> <math>N = 3</math> : le nombre de constituants  <math>K = 1</math> : un seul équilibre  <math>r = 0</math> : on n'a pas de relations supplémentaires  <math>\varphi = 3</math> : le nombre de phases  <math>v = 1</math> : système monovariant         </p> <p>Si la pression totale <math>P_t(T)</math> est imposée, on peut envisager un seul état d'équilibre à la seule température <math>T</math>.          Si on change la température, on obtient une rupture d'équilibre.</p>				
2.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>L'enthalpie libre standard <math>\Delta_r G_1^0(T)</math>:</li> </ul> $\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0(T_0) - T \Delta_r S_1^0(T_0)$ <p>Car les grandeurs <math>\Delta_r H_1^0</math> et <math>\Delta_r S_1^0</math> sont indépendantes de la température.</p> $\Delta_r G_1^0(T) = 177,4 - 0,158 T \text{ (KJ/mol)}$				
2.6	<p>La température d'inversion est donnée par :</p> $\Delta_r G_1^0(T = T_i) = 0$ $177,4 - 0,158 T_{i,1} = 0$ $T_{i,1} = 1122,7 \text{ K}$ <table border="1" style="margin: 10px auto; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="padding: 5px;">T</td> <td style="padding: 5px;">T<sub>i</sub></td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"><math>\Delta_r G_1^0(T)</math></td> <td style="padding: 5px;">+      0      -</td> </tr> </table> $K^0(T) = e^{-\frac{\Delta_r G_1^0(T)}{RT}}$ <p>Pour obtenir la chaux (<math>\text{CaO}_s</math>) il faut se placer dans l'intervalle de température <math>T &gt; T_{i,1}</math> (<math>\Delta_r G_1^0 &lt; 0</math>) afin d'avoir une constante d'équilibre <math>K^0(T) &gt; 1</math>.</p>	T	T <sub>i</sub>	$\Delta_r G_1^0(T)$	+      0      -
T	T <sub>i</sub>				
$\Delta_r G_1^0(T)$	+      0      -				

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

2.7.1	<p>Les fractions massiques de <math>CaCO_{3,s}</math> et <math>MgCO_{3,s}</math> :</p> <p>On a :</p> $x_{CaCO_{3,s}} \longrightarrow M_{CaCO_{3,s}}$ $x_{Ca} \longrightarrow M_{Ca}$ <p>Ce qui donne ;</p> $x_{CaCO_{3,s}} = x_{Ca} \frac{M_{CaCO_{3,s}}}{M_{Ca}}$ <p style="text-align: center;"><b><math>x_{CaCO_{3,s}} = 95,25\%</math></b></p> <p>de même</p> $y_{MgCO_{3,s}} \longrightarrow M_{MgCO_{3,s}}$ $y_{Mg} \longrightarrow M_{Mg}$ <p>Ce qui donne ;</p> $y_{MgCO_{3,s}} = x_{Mg} \frac{M_{MgCO_{3,s}}}{M_{Mg}}$ <p style="text-align: center;"><b><math>y_{MgCO_{3,s}} = 04,72\%</math></b></p>
2.7.2	<p>On a :</p> $T_{i,1} = 1122,7 \text{ K}$ <p>Et</p> $T_{i,2} = 674,28 \text{ K}$ <p><b>Une lecture simple du graphe permet de constater que :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pour <math>T &lt; T_{i,2} = 674,28 \text{ K}</math> : la masse du calcaire reste constante, rien ne se produit</li> <li>• Pour <math>T_{i,2} = 674,28 \text{ K} &lt; T &lt; T_{i,1} = 1122,7 \text{ K}</math> : une légère diminution de la masse du calcaire</li> </ul> $m(T) = 97,5 \text{ mg}$ $m_{MgCO_{3,s}} = 2,5 \text{ mg}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pour <math>T &gt; T_{i,1} = 1122,7 \text{ K}</math> : une diminution importante de la masse du calcaire</li> </ul> $m(T) = 55,7 \text{ mg}$ $m_{CaCO_{3,s}} = 100 - 2,5 - 55,7 = 41,8 \text{ mg}$ <p><b>L'exploitation du graphe nous donne une estimation des fractions massique des deux constituants du calcaire :</b></p>

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	$\begin{cases} x_{CaCO_{3,s}} = \frac{m_{CaCO_{3,s}}}{m_{CaCO_{3,s}} + m_{MgCO_{3,s}}} \\ y_{MgCO_{3,s}} = \frac{m_{MgCO_{3,s}}}{m_{CaCO_{3,s}} + m_{MgCO_{3,s}}} \end{cases}$ <p>A.N. :</p> $\begin{cases} x_{CaCO_{3,s}} = 94,3\% \\ y_{MgCO_{3,s}} = 5,6\% \end{cases}$ <p>C'est une bonne estimation (erreur relative trop faible) comparativement avec le résultat de la question 2.7.1</p>
<b>3. Autour du ciment Portland</b>	
3.1.1	$\Delta_r H^0(298 K) = 3\Delta_f H^0(CO_{2,g}) + \Delta_f H^0(Ca_3SiO_{5,s}) - 3\Delta_f H^0(CaCO_{3,s}) - \Delta_f H^0(SiO_{2,s})$ <p style="text-align: center;"><b><math>\Delta_r H^0(298 K) = 417,5 \text{ KJ/mol}</math></b></p>
3.1.2	<p>On a :</p> <p><math>\Delta_r H^0 &gt; 0</math> : la réaction est endothermique.</p> <p>D'après la loi de Vanta Hoff (qualitative), l'élévation de température provoque une évolution dans le sens endothermique c-à-d dans le sens d'absorption de la chaleur.</p> <p style="text-align: center;"><b>Cela explique que la réaction est favorisée en hautes températures.</b></p>
3.1.3	<p>Dans l'hypothèse où <math>\Delta_r H^0</math> est indépendante de la température, la chaleur fournit pour produire cette masse est :</p> $Q_p = \xi_f \Delta_r H^0 = \frac{m_c}{M(Ca_3SiO_{5,s})} \Delta_r H^0$ $M(Ca_3SiO_{5,s}) = 228 \text{ g/mol}$ <p style="text-align: center;"><b><math>Q_p = 1,016 \times 10^6 \text{ KJ}</math></b></p> <p style="text-align: center;"><b><math>Q_p = 282,3 \text{ kilowattheures}</math></b></p>
3.1.4.1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La réaction de combustion d'une mole de méthane est :</li> </ul> $CH_{4,g} + 2O_{2,g} \rightarrow CO_{2,g} + 2H_2O_{,g}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• L'enthalpie standard de combustion:</li> </ul>

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	$\Delta_c H^0(298\text{ K}) = \Delta_f H^0(\text{CO}_{2,g}) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{,g}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_{4,g}) - 2\Delta_f H^0(\text{O}_{2,g})$ <p style="text-align: center;"><b><math>\Delta_c H^0(298\text{ K}) = -803,1\text{ KJ/mol}</math></b></p> <p style="text-align: center;"><b><math>\Delta_c H^0(298\text{ K}) &lt; 0</math> : réaction exothermique</b></p>																																
3.1.4.2	$\text{CH}_{4,g} + 2\text{O}_{2,g} + \text{N}_{2,g} \rightarrow \text{CO}_{2,g} + 2\text{H}_2\text{O}_{,g} + \text{N}_{2,g}$ <table border="1" style="width: 100%; text-align: center; border-collapse: collapse;"> <tr> <td></td> <td><math>\text{CH}_{4,g}</math></td> <td><math>+ 2\text{O}_{2,g}</math></td> <td><math>+ \text{N}_{2,g}</math></td> <td><math>\rightarrow</math></td> <td><math>\text{CO}_{2,g}</math></td> <td><math>+ 2\text{H}_2\text{O}_{,g}</math></td> <td><math>+ \text{N}_{2,g}</math></td> </tr> <tr> <td><math>t = 0</math></td> <td>1 mole</td> <td>2 moles</td> <td>8 moles</td> <td></td> <td>0</td> <td>0</td> <td></td> </tr> <tr> <td><math>t</math></td> <td><math>1 - \xi</math></td> <td><math>2 - 2\xi</math></td> <td></td> <td></td> <td><math>\xi</math></td> <td><math>2\xi</math></td> <td>8 moles</td> </tr> <tr> <td><math>t_f</math></td> <td><math>1 - \xi_f</math> = 0</td> <td><math>2 - 2\xi_f</math> = 0</td> <td></td> <td></td> <td><math>\xi_f</math> = 1mole</td> <td><math>2\xi_f</math> = 2 moles</td> <td>8 moles = 8 mole</td> </tr> </table> <p>La réaction est totale, l'avancement final est donc :</p> <p style="text-align: center;"><b><math>\xi_f = 1\text{ mole}</math></b></p> <p>La réaction est exothermique et se fait à <math>P = \text{cte}</math>, sans échange de chaleur avec le milieu extérieur, l'énergie libérée par la combustion sert donc à réchauffer les réactifs et les produits restant à l'état final jusqu'à la température <math>T_f</math> (dite température de flamme).</p> <p>On a :</p> $Q_p = \Delta H = 0 = \Delta H_1 + \Delta H_2$ <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;"><math>\Delta H_1 = \xi_f \Delta_r H^0(298\text{ K})</math></p> </div> $\Delta H_1 = \xi_f \Delta_c H^0(298\text{ K})$ <p>Lorsque la réaction s'achève, la quantité de matière des espèces restantes est :</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> <p style="text-align: center;"><math>\text{CO}_{2,g}</math> : 1mole  <math>\text{H}_2\text{O}_{,g}</math> : 2 moles  <math>\text{N}_{2,g}</math> : 8 moles</p> </div> $\Delta H_2 = \int_{298\text{ K}}^{T_f} \left( \sum n_i C_{pi}^0 \right) dT$		$\text{CH}_{4,g}$	$+ 2\text{O}_{2,g}$	$+ \text{N}_{2,g}$	$\rightarrow$	$\text{CO}_{2,g}$	$+ 2\text{H}_2\text{O}_{,g}$	$+ \text{N}_{2,g}$	$t = 0$	1 mole	2 moles	8 moles		0	0		$t$	$1 - \xi$	$2 - 2\xi$			$\xi$	$2\xi$	8 moles	$t_f$	$1 - \xi_f$ = 0	$2 - 2\xi_f$ = 0			$\xi_f$ = 1mole	$2\xi_f$ = 2 moles	8 moles = 8 mole
	$\text{CH}_{4,g}$	$+ 2\text{O}_{2,g}$	$+ \text{N}_{2,g}$	$\rightarrow$	$\text{CO}_{2,g}$	$+ 2\text{H}_2\text{O}_{,g}$	$+ \text{N}_{2,g}$																										
$t = 0$	1 mole	2 moles	8 moles		0	0																											
$t$	$1 - \xi$	$2 - 2\xi$			$\xi$	$2\xi$	8 moles																										
$t_f$	$1 - \xi_f$ = 0	$2 - 2\xi_f$ = 0			$\xi_f$ = 1mole	$2\xi_f$ = 2 moles	8 moles = 8 mole																										

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	$\Delta H_2 = \int_{298K}^{T_f} (1 \times C_{pCO_2,g}^0 + 2 \times C_{pH_2O,g}^0 + 8 \times C_{pN_2,g}^0) dT$ <p>A.N. :</p> $\Delta H_1 = -803,1 \text{ KJ}$ $\Delta H_2 = 337,1 \cdot 10^{-3} (T_f - 298)$ <p>Ce qui donne :</p> $\mathbf{T_f = 2680 \text{ K}}$
3.1.4.3	$Q_p = (2680 - 1700) (C_{pCO_2,g}^0 + 2 \times C_{pH_2O,g}^0 + 8 \times C_{pN_2,g}^0) x$ $x = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}}$ $\mathbf{m_{CH_4} = 49,09 \text{ Kg}}$
3.1.5	<p>la masse totale de <math>CO_2</math> est :</p> <p>d'après la réaction citée dans la partie 3.1 de l'énoncé, on écrit :</p> $\frac{\xi_{CO_2}}{3} = \frac{\xi_{Ca_3SiO_5,s}}{1}$ <p>Soit ;</p> $\frac{1}{3} \frac{m_{CO_2}}{M_{CO_2}} = \frac{m_{Ca_3SiO_5,s}}{M_{Ca_3SiO_5,s}}$ <p>A.N. :</p> $\mathbf{m_{CO_2} = 321,31 \text{ Kg}}$ <p><b>Commentaire :</b> la masse de <math>CO_2</math> correspondante à cette production annuelle de ciment (par habitant) est importante, cette production se fait donc avec pollution de l'environnement.</p>
3.2.1	$r = \frac{m_{eau}}{m_{cim}} = \frac{M_{eau} \times \frac{N_{eau}}{N_a}}{M_{cim} \times \frac{N_{cim}}{N_a}}$ $r = \frac{M_{eau} \times N_{eau}}{M_{cim} \times N_{cim}}$ <p>A.N. :</p>

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	$r = \frac{18 \times 4,2}{228 \times 1} = 0,33$
3.2.2	<p>La réaction de dissolution de <math>Ca(OH)_{2,s}</math> dans l'eau est :</p> $Ca(OH)_{2,s} \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HO^{-}$ $K_{s1} = [Ca^{2+}][HO^{-}]^2 = 4s^3$
3.2.3	<p>Le pH du ciment hydraté :</p> $s = \sqrt[3]{K_{s1}/4} = 10^{-2} mol/L$ <p>De plus, on a :</p> $K_{s1} = [Ca^{2+}][HO^{-}]^2$ $K_{s1} = s \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2}$ $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{s K_e^2}{K_{s1}}}$ <p>A.N :</p> $pH = -\log[H_3O^+] = 12,35$
3.2.4.1	<p>La réaction de dissolution de <math>Fe(OH)_{2,s}</math> dans l'eau est :</p> $Fe(OH)_{2,s} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2HO^{-}$ <p>On a :</p> $K_{s3} = [Fe^{2+}][HO^{-}]^2$ <p>La seule espèce ionique à cette frontière est <math>Fe^{2+}</math></p> $[Fe^{2+}] = c = 10^{-2} mol/L$ $K_{s3} = c \frac{K_e^2}{[H_3O^+]^2}$ $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{c K_e^2}{K_{s3}}}$ <p>Donc</p> $pH_0 = 7,5$ <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> </div>

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	$pH_0=7,5$
	<p>La demi-équation redox du couple <math>Fe^{2+}/Fe_s</math> est :</p> $Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_s$ <p>L'expression du potentiel correspondant est :</p> $E_{1a}(pH) = E^0(Fe^{2+}/Fe_s) + \frac{0,06}{2} \log[Fe^{2+}]$ <p>A cette frontière :</p> $[Fe^{2+}] = c = 10^{-2} mol/L$ <p>Donc</p> $E_{1a}(pH) = E^0(Fe^{2+}/Fe_s) + \frac{0,06}{2} \log c$ <p>A.N. :</p> <p style="text-align: center;"><b><math>E_{1a}(pH) = -0,5 V</math></b></p>
3.2.4.3	<p>La demi-équation redox du couple <math>Fe(OH)_{2,s}/Fe_s</math> est :</p> $Fe(OH)_{2,s} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Fe_s + 2H_2O$ <p>L'expression du potentiel correspondant est :</p> $E_{1b}(pH) = E^0(Fe(OH)_{2,s}/Fe_s) + \frac{0,06}{2} \log[H^+]^2$ $E_{1b}(pH) = E^0(Fe(OH)_{2,s}/Fe_s) - 0,06pH$ <p><b>La détermination de <math>E^0(Fe(OH)_{2,s}/Fe_s)</math> :</b></p> <p style="text-align: center;"><b>Méthode 1 : En utilisant la continuité du potentiel pour déterminer <math>E^0(Fe(OH)_{2,s}/Fe_s)</math> :</b></p> $E_{1a}(pH = 7,5) = E_{1b}(pH = 7,5)$ $-0,5 = E^0(Fe(OH)_{2,s}/Fe_s) - 0,06 \times 7,5$ $E^0(Fe(OH)_{2,s}/Fe_s) = -0,05V$ <p>Donc</p> <p style="text-align: center;"><b><math>E_{1b}(pH) = -0,05 - 0,06pH</math></b></p> <p style="text-align: center;"><b>Méthode 2 :</b></p> <p><b>b) <math>Fe(OH)_{2,s} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Fe_s + 2H_2O : \Delta_r G^0 = -2FE^0(Fe(OH)_{2,s}/Fe_s)</math></b></p> <p>Cette demi-équation est obtenue par la sommation des réactions suivantes :</p>



## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	$\alpha) Fe(OH)_{2,s} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2HO^- : \Delta_r G_\alpha^0 = -RT \ln(10) \log_{10} K_{s3}$ $\beta) Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_s : \Delta_r G_\beta^0 = -2FE^0(Fe^{2+}/Fe_s)$ $\gamma) 2H^+ + 2HO^- \rightleftharpoons 2H_2O : \Delta_r G_\gamma^0 = -RT \ln(10) \log_{10} \frac{1}{K_e^2}$ <p>Or,</p> $(b) = (\alpha) + (\beta) + (\gamma)$ <p>Cela implique que :</p> $\Delta_r G^0 = \Delta_r G_\alpha^0 + \Delta_r G_\beta^0 + \Delta_r G_\gamma^0$ $-2FE^0(Fe(OH)_{2,s}/Fe_s) = -2FE^0(Fe^{2+}/Fe_s) - RT \ln 10 \log_{10} \frac{K_{s3}}{K_e^2}$ <p>A.N. :</p> $E^0(Fe(OH)_{2,s}/Fe_s) = -0,05V$
3.2.4.4	<p>La demi-équation redox du couple <math>H_2O/H_{2,g}</math> est :</p> $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2,g}$ $E_2(pH) = E^0(H_2O/H_{2,g}) + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^2 P^0}{P_{H_{2,g}}}$ <p><math>P_{H_{2,g}} = 1 \text{ bar}</math> et <math>E^0(H_2O/H_{2,g}) = 0,00V</math></p> $E_2(pH) = -0,06pH$
3.2.4.5	<div style="text-align: center;"> </div> <p><b>Le fer est corrodé dans la région où <math>pH &lt; 7,5</math> selon la réaction suivante :</b></p> $Fe_s \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
3.2.4.6	L'eau de pluie acidifié (milieu acide) peut altérer le système fer+ciment :

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	$H_2O \quad H_{2,g}$ $2H^+ + Fe_s \rightarrow Fe^{2+} + H_{2,g}$ $Fe^{2+} \quad Fe_s$ <p>De plus, les ions <math>CO_3^{2-}</math> obtenus par la réaction de l'eau de pluie avec le dioxyde de carbone atmosphérique peuvent réagir avec les ions <math>Ca^{2+}</math> du ciment <math>Ca_3SiO_{5,s}</math> selon la réaction suivante :</p> $CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_{3,s}$
3.2.5	<p>Pour <math>HO^-/H_{2,g}</math> :</p> $(HO^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow H_{2,g} + H_2O) \times 3$ <p>Pour <math>Al(OH)_4^-/Al_s</math> :</p> $(Al(OH)_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow Al_s + 4H_2O) \times 2$ <p>La réaction globale :</p> $3HO^- + H^+ + 2Al_s + 5H_2O \rightarrow 3H_{2,g} + 2Al(OH)_4^-$ <p>Soit en milieu basique :</p> $2HO^- + 2Al_s + 6H_2O \rightarrow 3H_{2,g} + 2Al(OH)_4^-$
<b>4 Élaboration du plâtre.</b>	
4.1	<p>La réaction équilibrée est :</p> $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 10H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 6H_3PO_4 + 10(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 2HF$ $\frac{n(\text{gypse})}{10} = n(\text{phosphate})$ $\frac{m(\text{gypse})}{M(\text{gypse})} = 10 \frac{m(\text{phosphate})}{M(\text{phosphate})}$ <p>A.N. :</p> $m(\text{gypse}) = 380,5 \text{ Mt}$
4.2	<p>L'approximation d'Ellingham :</p> $\Delta_r C_p^0 = 0$ <p>Ce qui implique :</p> $\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H^0 = \text{cte} : \text{indépendante de la température}$

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S^0 = \text{cte} : \text{indépendante de la température}$ $\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 : \text{fonction affine de la température}$
4.3	<p>Pour l'équilibre (1) :</p> $\Delta_r G_1^0(T) = \Delta_r H_1^0 - T\Delta_r S_1^0$ $\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3}\Delta_f H_1^0(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_1^0(\text{H}_2\text{O}) - \frac{2}{3}\Delta_f H_1^0\left(\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right)$ $\Delta_r H_1^0 = \frac{2}{3}\Delta_f H_1^0(\text{gypse}) - \Delta_f H_1^0(\text{H}_2\text{O}) - \frac{2}{3}\Delta_f H_1^0(\text{plâtre})$ $\Delta_r H_1^0 = \left(\frac{2}{3} \times -2023\right) + 241,8 - \left(\frac{2}{3} \times -1577\right) = -55,53 \text{ KJ/mol}$ $\Delta_r S_1^0 = \frac{2}{3}S_1^0(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) - S_1^0(\text{H}_2\text{O}) - \frac{2}{3}S_1^0\left(\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\right)$ $\Delta_r S_1^0 = \frac{2}{3}S_1^0(\text{gypse}) - S_1^0(\text{H}_2\text{O}) - \frac{2}{3}S_1^0(\text{plâtre})$ $\Delta_r S_1^0 = \left(\frac{2}{3} \times 194\right) - 189 - \left(\frac{2}{3} \times 130\right) = -146,33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ <p>Donc ;</p> $\Delta_r G_1^0(T) = -55,53 + 0,1463T(\text{KJ/mol})$ <p>Pour l'équilibre (2) :</p> $\Delta_r G_2^0(T) = \Delta_r H_2^0 - T\Delta_r S_2^0$ $\Delta_r H_2^0 = 2\Delta_f H_2^0(\text{plâtre}) - \Delta_f H_2^0(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta_f H_2^0(\text{CaSO}_{4,s})$ $\Delta_r H_2^0 = (2 \times -1577) + 241,8 - (2 \times -1425) = -62,2 \text{ KJ/mol}$ $\Delta_r S_2^0 = 2S_2^0(\text{plâtre}) - S_2^0(\text{H}_2\text{O}) - 2S_2^0(\text{CaSO}_{4,s})$ $\Delta_r S_2^0 = (2 \times 130) - 189 - (2 \times 108,4) = -145,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ <p>Donc ;</p> $\Delta_r G_2^0(T) = -62,2 + 0,1458T(\text{KJ/mol})$

4.4

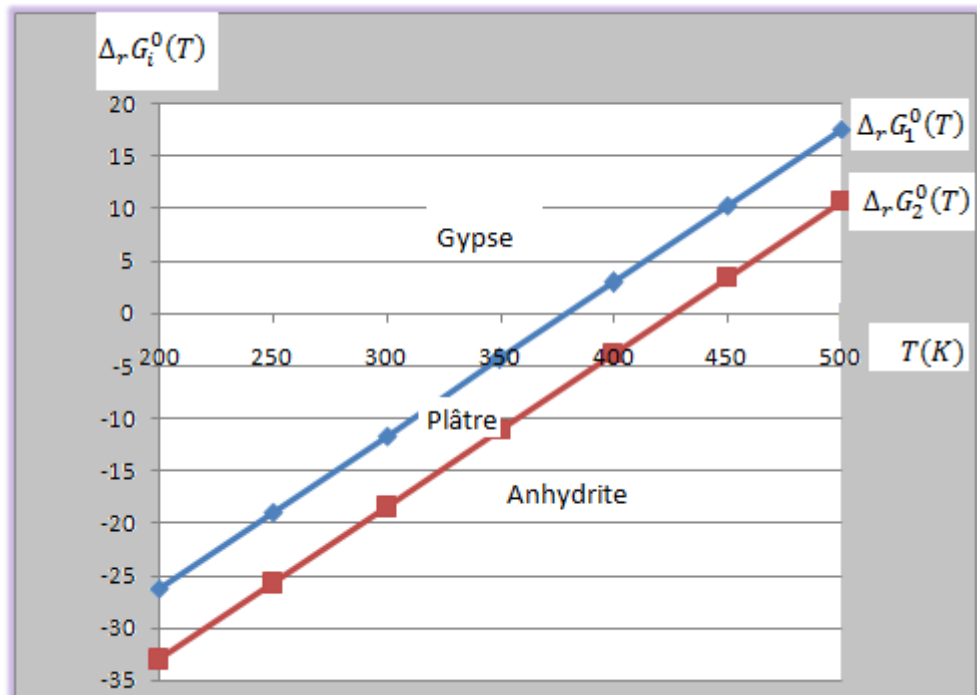


Figure : courbe représentant  $\Delta_r G_i^0(T)$  en fonction de la température

Gypse :  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Plâtre :  $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

Anhydrite :  $CaSO_{4,s}$

$$\Delta_r G_i^0(T) = -RT \ln \frac{p^0}{P_{H_2O,eq}}$$

$$\Delta_r G_i(T) = \Delta_r G_i^0(T) + RT \ln \frac{p^0}{P_{H_2O}}$$

## Corrigé CNC session 2017-Chimie MP

	$\Delta_r G_i(T) = RT \ln \frac{P_{H_2O,eq}}{P_{H_2O}}$ <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sur la droite de <math>\Delta_r G_1^0(T)</math> on a : <math>P_{H_2O} = P_{H_2O,eq}</math> et <math>\Delta_r G_1(T) = 0</math></li> <li>• Au dessus de la droite de <math>\Delta_r G_1^0(T)</math> on a : <math>P_{H_2O} &gt; P_{H_2O,eq}</math> et <math>\Delta_r G_1(T) &lt; 0</math>, <math>d\xi &gt; 0</math>  <div style="text-align: center;"> <span style="background-color: yellow; padding: 2px;"><b>Evolution dans le sens 1 : domaine de stabilité de gypse.</b></span> </div> </li> <li>• Au dessous de la droite de <math>\Delta_r G_1^0(T)</math> on a : <math>P_{H_2O} &lt; P_{H_2O,eq}</math> et <math>\Delta_r G_1(T) &gt; 0</math>, <math>d\xi &lt; 0</math>  <div style="text-align: center;"> <span style="background-color: yellow; padding: 2px;"><b>Evolution dans le sens 2 : domaine de stabilité de plâtre.</b></span> </div> </li> </ul> <p>De même ;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sur la droite de <math>\Delta_r G_2^0(T)</math> on a : <math>P_{H_2O} = P_{H_2O,eq}</math> et <math>\Delta_r G_2(T) = 0</math> (équilibre)</li> <li>• Au dessus de la droite de <math>\Delta_r G_2^0(T)</math> on a : <math>P_{H_2O} &gt; P_{H_2O,eq}</math> et <math>\Delta_r G_2(T) &lt; 0</math>, <math>d\xi &gt; 0</math>  <div style="text-align: center;"> <span style="background-color: yellow; padding: 2px;"><b>Evolution dans le sens 1 : domaine de stabilité de plâtre.</b></span> </div> </li> <li>• Au dessous de la droite de <math>\Delta_r G_2^0(T)</math> on a : <math>P_{H_2O} &lt; P_{H_2O,eq}</math> et <math>\Delta_r G_2(T) &gt; 0</math>, <math>d\xi &lt; 0</math>  <div style="text-align: center;"> <span style="background-color: yellow; padding: 2px;"><b>Evolution dans le sens 2 : domaine de stabilité de l'anhydrite.</b></span> </div> </li> </ul>
4.5	<p>Dans le cas où <math>P_{H_2O} = 1 \text{ bar}</math> :</p> $\Delta_r G_1(T) = \Delta_r G_1^0(T)$ <p>Pour obtenir le plâtre il faut que <math>\Delta_r G_1(T) &gt; 0</math>, soit <math>\Delta_r G_1^0(T) &gt; 0</math></p> <p>Ce qui implique :</p> $\mathbf{-55,53 + 0,1463T > 0}$ $\mathbf{T > 379,56K}$ <p>De même on a :</p> $\Delta_r G_2(T) = \Delta_r G_2^0(T)$ <p>Pour obtenir le plâtre il faut que <math>\Delta_r G_2(T) &lt; 0</math>, soit <math>\Delta_r G_2^0(T) &lt; 0</math></p> <p>Ce qui implique :</p> $\mathbf{-62,2 + 0,1458T < 0}$ $\mathbf{T < 426,6K}$ <p>Finalement ;</p> <p>L'obtention du plâtre se fait dans l'intervalle de température suivante :</p> $\mathbf{379,56K < T < 426,6K}$