

1 Limitant	5	0	0	
0	2	0,5	1,5	$\xi_f = 0,5$

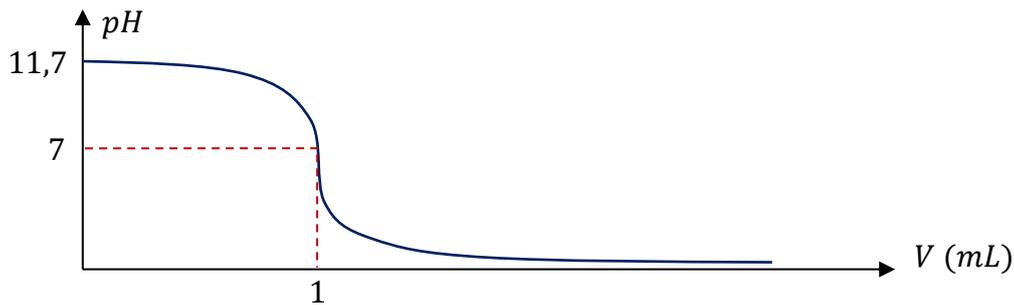
2) On suppose la transformation isobare :  $0,5 \Delta_r H^0 + \sum_k n_k C_{p,m,k}^0 \Delta\theta = 0 \Leftrightarrow \Delta_r H^0 = -13,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

3)  $\text{HO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad K = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \gg 1$  Réaction de dosage !

4) A l'équivalence,  $n_{\text{H}^+}^{\text{versé}} = n_{\text{HO}^-}^{\text{ini.}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \rightarrow \text{pH} = 14 + \log [\text{HO}^-] = 11,7$

5) Avant l'équivalence, la conductivité baisse car les **ions hydroxyde disparaissent** (l'apparition des ions chlorures ne compense pas la baisse). Après l'équivalence, la conductivité augmente car les ions **oxonium s'accumulent** (ainsi que les ions chlorures).

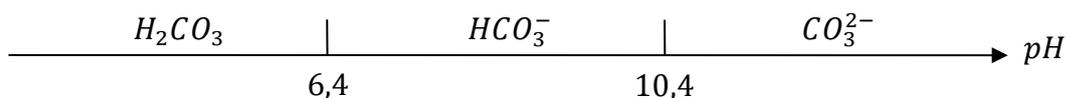
6 & 7)  $\left| \frac{\text{pente 2}}{\text{pente 1}} \right|_{th} = \frac{42,6}{12,2} \sim 3,5$  Et  $\left| \frac{\text{pente 2}}{\text{pente 1}} \right|_{exp} \sim 3,3$



8) Le remplissage des couches ( $n$ ) et sous-couches ( $n, l$ ) s'effectue à **énergie croissante**. Celle-ci augmente quand  $n + l$  croît, à  $n + l$  constant le remplissage se fait à  $n$  croissant (Klechkowski). Les électrons occupent le **maximum de cases quantiques** ( $n, l, m_l$ ) (Hund) avant de s'apparier en se distinguant par leur quatrième nombre quantique  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  (Pauli). Avant l'appariement, tous les électrons d'une sous-couche ont le **même**  $m_s$ .

$\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} : [\text{Ne}] 4s^0$  Couches pleines (structure électronique d'un gaz rare)

9) On sait que le domaine de prédominance de l'acide est  $\text{pH} < \text{p}K_a$  car  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \right)$



A la valeur **pH = 11,7**, le dioxyde de carbone dissous est bien sous la forme **CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**.

10)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{HO}^- \quad K = \frac{K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{K_s(\text{CaCO}_3)} = 2 \cdot 10^3$  La réaction est avancée.

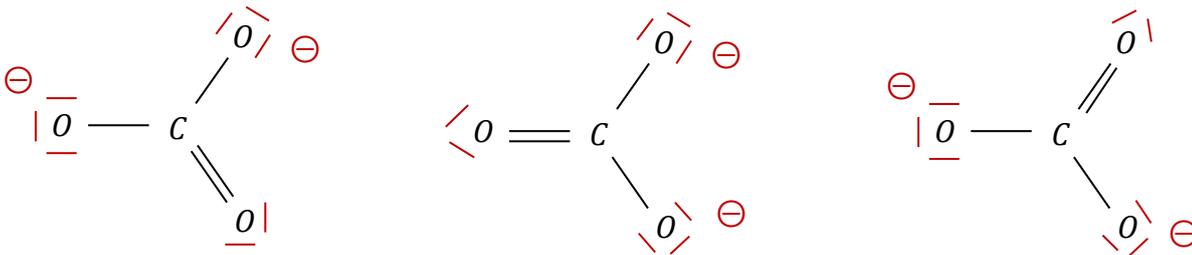
11)  $CaCO_{3s} \rightleftharpoons Ca_{aq}^{2+} + CO_{3aq}^{2-}$   $\frac{d \ln K_s}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2} < 0$  **La calcite est plus soluble à basse température.**

Nous utilisons l'**approximation d'Ellingham** ( $\Delta_r H^0(T) = cste = \Delta_r H^0(298 K) = -13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) car nous n'envisageons pas de très grandes variations de la température.

12)  $\Delta_r S^0 = -203 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow \Delta_r G^0(298 K) = 47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \rightarrow K_s = 4,7 \cdot 10^{-9}$

13) Si l'on fait barboter un gaz contenant du dioxyde de carbone dans une solution d'hydroxyde de calcium (eau de chaux), un précipité de calcite se forme. La solution se trouble, c'est **une preuve de la présence de dioxyde de carbone** dans le gaz.

14) Par mésomérie, les centres de masse des charges positives et négatives coïncident : **Pas de polarité.**



Il est toujours délicat de parler de dipôle pour un ion. Un dipôle est électriquement neutre ...

15) Le volume d'une mole de  $CaCO_3$  est  $\frac{M_{CaCO_3}}{\mu}$  → Le volume formulaire est  $\frac{M_{CaCO_3}}{\mu N_A} = 6,2 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

16) Le volume de la maille dessinée en pointillés vaut  $\frac{\sqrt{3}}{2} * (3,6 \cdot 10^{-10})^2 * 4,9 \cdot 10^{-10} = 5,5 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

Cette maille contient  $8 * \frac{1}{8}$  formule de  $Ca(OH)_2$  → Le volume formulaire vaut  $5,5 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$

La carbonatation s'accompagne d'une augmentation du volume formulaire peut être à l'origine de la fragilisation.

17) Les degrés d'oxydation du fer dans  $Fe$ ,  $FeOOH$  et  $Fe_3O_4$  sont respectivement **0, 3 et  $\frac{8}{3}$**

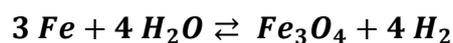
(2 atomes de fer à 3 et 1 atome de fer à 2)

18) Le degré d'oxydation augmente en se déplaçant vers le haut → **A = Fe B = Fe<sup>2+</sup> C = Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Une frontière verticale délimite le domaine d'un acide (à gauche) et celui de sa base conjuguée (à droite).

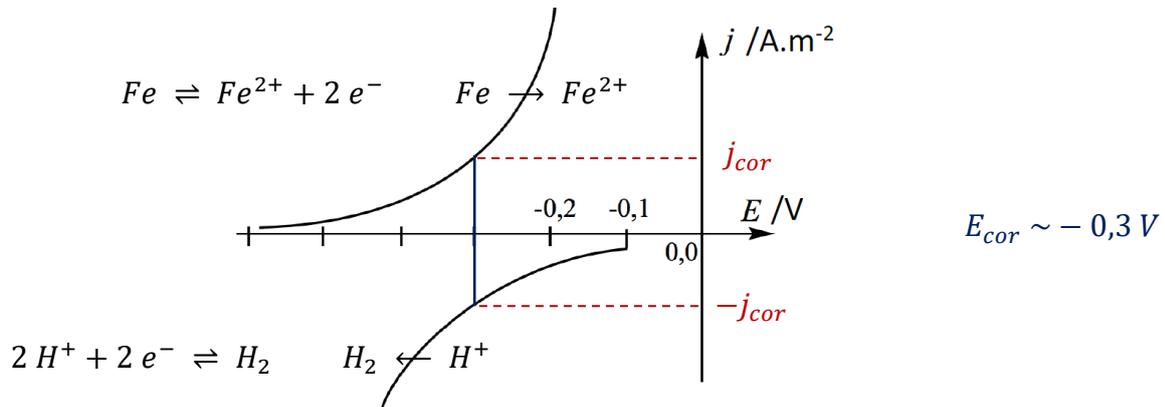
D'après  $Fe^{3+} + 3 HO^- \rightleftharpoons FeOOH + H_2O$ , on reconnaît l'acide **D = Fe<sup>3+</sup>** et sa base **E = FeOOH**

19) L'oxydation du fer par l'eau en milieu basique conduit à l'oxyde mixte  $Fe_3O_4$ , stable vis-à-vis de l'eau.



20) Aux alentours de  $pH = 7$ , le fer se recouvre d'une fine couche de  $Fe_3O_4$  stoppant le processus d'oxydation. On parle alors de **passivation**.

21)



22) Il faut analyser le tableau en deux parties distinctes. Les trois colonnes de gauche concernent la courbe d'oxydation (la valeur absolue de  $j$  croît avec  $E$ ) alors que les trois colonnes de droite se rapportent à la courbe de réduction (la valeur absolue de  $j$  décroît avec  $E$ ).

On en déduit les deux relations  $E_{Oxy} = 2,15 + 0,50 \log j_{Oxy}$  et  $E_{Red} = -1,63 - 0,25 \log |j_{Red}|$

On trace les deux droites d'équation  $y = 2,15 + 0,50 x$  et  $y = -1,63 - 0,25 x$ , à leur intersection on lit la densité de courant de corrosion  $j_{cor} = 10^{-5,0} A.m^{-2}$  et le potentiel de corrosion  $E_{cor} = -0,37 V$

Soit l'approximation de Tafel montre ses limites, soit les courbes étaient fantaisistes ...