

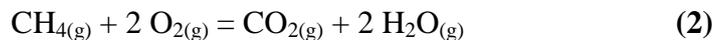
Ciment Portland

Le ciment Portland

Le ciment Portland est élaboré par réaction dans un four à 1700K d'un mélange de calcaire (CaCO_3) et d'argile (SiO_2 et Al_2O_3). Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 formé selon la réaction totale (1).

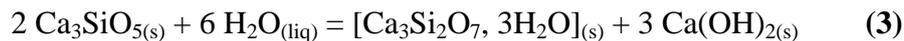


L'énergie nécessaire pour transformer une tonne de CaCO_3 est apportée par la réaction totale et rapide de combustion du méthane (2). On utilise la quantité de d'énergie thermique lorsque les produits de la réaction (2) se refroidissant de la température T_F atteinte jusqu'à 1700K.



Le béton Portland

L'hydratation de ce ciment, selon la réaction (3) permet la formation de béton.



L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$ confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique.

On parle de béton armé lorsque le béton est renforcé par la présence d'armatures internes en fer. La pollution urbaine, liée notamment au dioxyde de carbone, entraîne cependant une corrosion de cette armature en fer.

Questions simples : Comment exprime-t-on l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ d'une réaction en fonction des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits de cette réaction ? Pour la transformation isobare et isotherme, comment exprime-t-on le transfert thermique Q avec l'extérieur en fonction notamment de $\Delta_r H^\circ$. *On pourra illustrer les réponses en prenant pour exemple l'équation de réaction (1)*

Questions ouvertes :

- Quelle masse de méthane faut-il utiliser par réaction stœchiométrique avec le dioxygène de l'air pour transformer une tonne de CaCO_3 selon la réaction (1) ?
- Proposer une explication au phénomène de corrosion d'un béton armé sous l'effet de la pollution.

Données

- Masses molaires en g.mol^{-1} : C (12) ; O (16) ; Ca (40)
- Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ à 298 K en kJ.mol^{-1}

$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
-1206	-910	-2930	-393

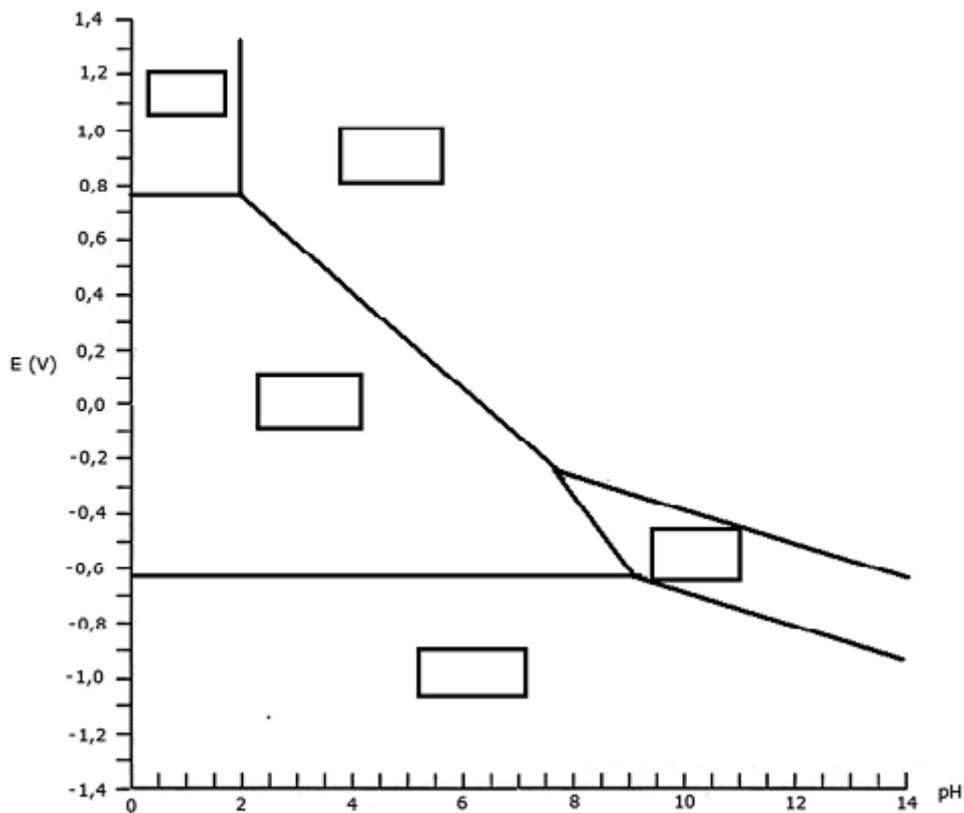
- Capacités thermiques molaires standard à pression constante C_p° en J.mol^{-1}

$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
35,3	29,4	29,1	37,1	33,6

- Enthalpie standard à 298 K de la réaction (2) : $\Delta_r H^\circ_2 = -830 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Produits de solubilité à 298 K

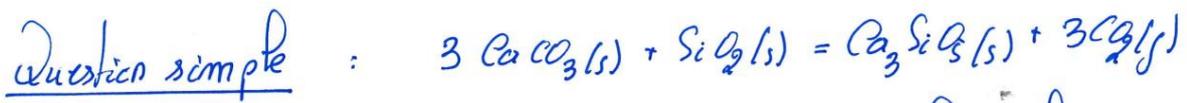
$$K_s(\text{CaCO}_{3(s)}) = 3.10^{-9} \quad K_s(\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}) = 5.10^{-6}$$

- Diagramme E-pH de l'élément fer à 298 K , concentration de trace : $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$
Espèces prises en compte : Fe(s), Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{FeOOH}(s)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$.



On précise que l'oxyde de fer Fe_3O_4 est dit passivant : en recouvrant le fer métallique, il le protège en l'isolant du milieu oxydant extérieur.

Correction : ciment portland



• $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$ AN: $\Delta_r H_{(a)}^\circ = 419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

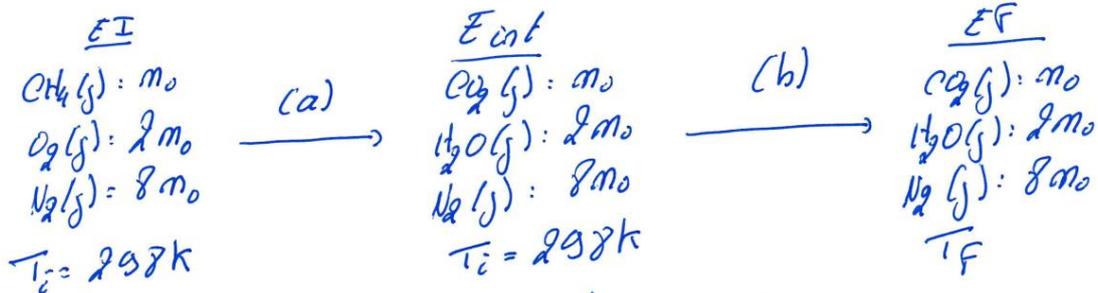
• pour une transformation isobare : $Q = \Delta H$

A $T = 1700 \text{ K}$ fixée : $\Delta H = \Delta_r H^\circ + \int \text{avancement de la réaction}$

$\Rightarrow Q = \Delta_r H^\circ + \int$

Question ouverte

1) • objectif 1 : calcul de la température finale T_F atteinte lors de la combustion du méthane.



Evolution isobare et adiabatique : $\Delta H_{EI \rightarrow EF} = 0$

$\Rightarrow \Delta H_{(a)} + \Delta H_{(b)} = 0$

$\Rightarrow \Delta_r H_{(a)}^\circ m_0 + m_0 (C_{p,\text{CO}_2,\text{g}}^\circ + 2C_{p,\text{H}_2\text{O},\text{g}}^\circ + 8C_{p,\text{N}_2,\text{g}}^\circ) (T_F - T_i) = 0$

$\Rightarrow T_F = T_i - \frac{\Delta_r H_{(a)}^\circ}{C_{p,\text{CO}_2,\text{g}}^\circ + 2C_{p,\text{H}_2\text{O},\text{g}}^\circ + 8C_{p,\text{N}_2,\text{g}}^\circ}$

AN: $T_F = 2760 \text{ K}$.

objectif 2: calcul de l'énergie à apporter au système contenant 1 tonne de $\text{CaCO}_3(s)$ dont la transformation est modélisée par l'équation (1)

$$Q(1) = \Delta_r H_{(1)}^\circ \times \xi \quad \text{avec} \quad \xi = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{3} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{3 \cdot M_{\text{CaCO}_3}}$$

AN: $m_{\text{CaCO}_3(s)} = \frac{10^6}{100} = 10^4 \text{ mol}$

$$Q(1) = 1,4 \cdot 10^9 \text{ J}$$

objectif 3: masse de méthane à utiliser
 $Q(1)$ doit être fournie par le refroidissement de $T_F = 2760 \text{ K}$ à $T = 1700 \text{ K}$ des produits de combustion du méthane.

$$\Rightarrow Q(1) = \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} \left(C_{p,\text{CO}_2,g}^\circ + 2 C_{p,\text{H}_2\text{O},g}^\circ + 8 C_{p,\text{H}_2,g}^\circ \right) (T_F - T)$$

AN: $m_{\text{CH}_4} = 63 \text{ kg}$

② Problème de la corrosion

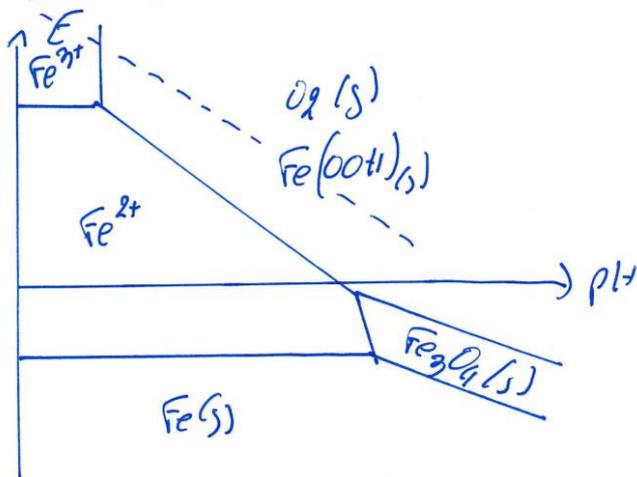
• Evaluons le pH de la solution interstitielle dans les pores du béton \Leftrightarrow pH solution saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2(s)$



À l'équilibre $K_s = Q_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HO}^-]^2}{1} = \frac{4s^3}{1} \Rightarrow s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$

$$\Rightarrow \text{pOH} = -\log\left(4 \cdot \left(\frac{K_s}{4}\right)^{1/3}\right)$$

AN: $\text{pOH} = 1.7 \Rightarrow \underline{\underline{\text{pH} = 12.3}}$



A $\text{pH} = 12.3$, Fe(s) est oxydé par O_2 dissous en $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$
 \Rightarrow passivation

Lors de la dissolut^o de $\text{CO}_2(\text{g})$ dans les eaux de pluie, il y a acidificat^o, donc baisse du pH de la solut^o interstitielle
 \Rightarrow disparit^o de $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ et absence de passivation.