

DM 3

Thermochimie, Cristallographie

Exercice 1 : Quelques aspects des routes

Ce problème s'intéresse à plusieurs aspects des routes comme leur traitement en hiver pour éviter l'accumulation de neige ou encore la fabrication du béton routier. Les données sont regroupées en fin d'énoncé.

I – Les routes en hiver

Nous étudions dans un premier temps différentes propriétés de l'eau, susceptibles d'exister sous plusieurs formes sur les routes.

- Q.1**
- Donner les structures électroniques de l'hydrogène H ($Z = 1$) et de l'oxygène O ($Z = 8$).
 - Donner, en justifiant, la formule de Lewis de la molécule d'eau.
 - Pourquoi la liaison O–H est-elle polarisée ?
- Q.2** L'étude expérimentale permet de constater que la molécule d'eau est plane et coudée. L'angle \widehat{HOH} est de $104,45^\circ$ avec une distance entre oxygène et hydrogène qui vaut $95,84 \text{ pm}$.
- Comment interpréter le fait que l'angle ne soit pas celui qui existe dans un tétraèdre régulier ($109,5^\circ$) autour de son centre vers deux sommets ?
 - La molécule possède un moment dipolaire égal à $1,8 \text{ D}$. Préciser sa direction et le sens de ce moment à l'aide d'un schéma.
 - Déterminer la charge partielle portée par l'hydrogène.
 - Quel type de solvant est l'eau ? Citer des conséquences de cette propriété.
- Q.3**
- Indiquer ce qu'on appelle les forces de Van der Waals.
 - De quelle nature sont les interactions dites liaisons hydrogène ?
 - Pouvez-vous donner un ordre de grandeur de l'énergie de la liaison hydrogène et la comparer aux autres liaisons chimiques que vous connaissez ?

Le cristal de glace est un cristal moléculaire dans lequel la cohésion entre molécules est assurée par les liaisons hydrogène. Il existe plusieurs variétés allotropiques de glace. Dans les cristaux de glace de type *diamant*, les atomes d'oxygène occupent les positions du réseau cubique à faces centrées ainsi qu'un site tétraédrique sur deux de ce réseau. Entre l'oxygène d'un site tétraédrique et un oxygène d'un sommet voisin se trouve un hydrogène qui n'est pas à égale distance des deux oxygènes car il est engagé avec l'un dans une liaison de covalence (distance $d_1 = 96 \text{ pm}$) et avec l'autre dans une liaison hydrogène (distance $d_2 = 180 \text{ pm}$).

- Q.4** Représenter le cristal de glace de type *diamant* puis déterminer la longueur de l'arête a de la maille.
- Q.5** Estimer l'énergie de la liaison hydrogène sachant que l'enthalpie standard de sublimation de la glace vaut $\Delta_{sub}H^\circ = 47,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Comparer à l'énergie de la liaison O–H qui vaut $460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Q.6**
- Tracer l'allure du diagramme d'état de l'eau avec en abscisse la température et en ordonnée la pression en indiquant les phases stables dans les différents domaines.
 - Calculer numériquement la quantité d'énergie thermique reçue par $m = 1 \text{ kg}$ d'eau qui passe, à la pression atmosphérique P° , d'une température initiale $\theta_i = 4^\circ\text{C}$ à une température finale $\theta_f = -10^\circ\text{C}$.
- Q.7** L'eau peut assez facilement présenter du retard à la solidification quand elle se refroidit à pression constante : le phénomène s'appelle *surfusion*. La phase liquide métastable peut se maintenir de 0°C à

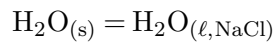
-39°C mais le contact avec un objet fait se solidifier au moins partiellement l'eau de façon rapide et irréversible. Le verglas est un dépôt mince et lisse de glace issue d'eau de pluie en surfusion.

- Pourquoi peut-on considérer la solidification d'une eau en surfusion comme isenthalpique ?
- En supposant que l'eau de pluie est à -10°C et qu'elle évolue vers un état biphasé à 0°C à l'arrivée au sol, quelle proportion x en masse de glace obtient-on ?

Q.8 Les transferts thermiques s'établissent avec le sol que l'on considère comme un thermostat de température $T_{sol} = -10^\circ\text{C}$. Sachant que l'eau passe de l'état biphasé de la question précédente à l'état monophasé stable en équilibre thermique avec le sol, que vaut l'énergie thermique fournie à l'eau par unité de surface quand le sol se recouvre d'une épaisseur $e = 1\text{ mm}$ de verglas ?

- Q.9** Faire un bilan entropique littéral pour $m = 1\text{ kg}$ d'eau qui passe de l'état surfondu à $\theta_i = -10^\circ\text{C}$ à l'état solide à $\theta_f = -10^\circ\text{C}$ en calculant :
- la variation d'entropie de l'eau,
 - la variation d'entropie du sol,
 - la création d'entropie.

Une technique très utilisée pour faire disparaître la glace des routes est le saupoudrage avec du sel qui permet de faire fondre la phase solide de l'eau. Quand on envisage l'équilibre entre une phase solide "glace" et une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl :



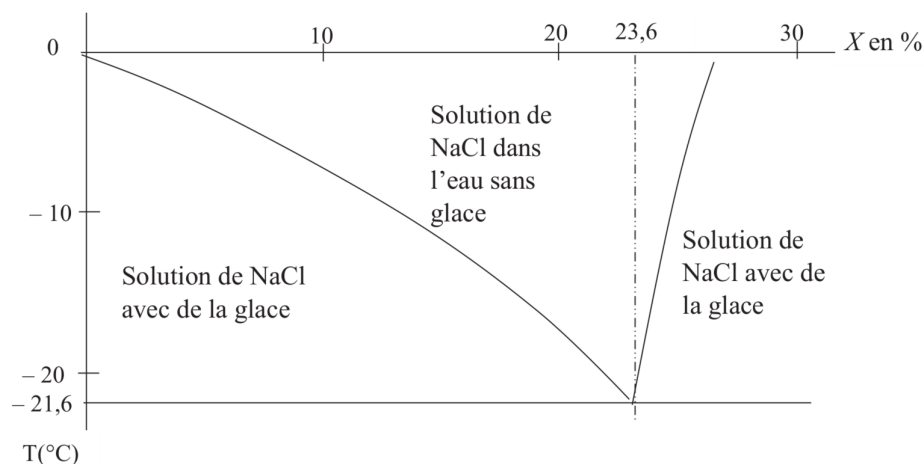
on peut, comme pour une réaction chimique, écrire l'égalité des potentiels chimiques de l'eau dans les deux phases, définir une constante d'équilibre K° , un quotient de réaction Q_r et appliquer la loi de Van't Hoff. Les potentiels chimiques (à la température T et à la pression P°) de l'eau solide et de l'eau dans une solution de chlorure de sodium s'écrivent respectivement :

$$\begin{cases} \mu_s &= -18 \times 10^{-3} (16\,213 + 2,40T) \\ \mu_{aq} &= -18 \times 10^{-3} (15\,880 + 3,62T - 8,31 \ln(1 - Y)) \end{cases}$$

où Y est la fraction molaire de NaCl dans la solution.

- Q.10** a) En déduire $\ln(1 - Y)$ en fonction de T pour les équilibres entre les deux phases (glace, solution salée).
b) Retrouver la température de fusion de l'eau pure à P° .

Sur la figure ci-dessous, on a représenté la température d'équilibre en fonction du titre massique X du chlorure de sodium de la solution pour des concentrations faibles. À titre massique donné, le point de la courbe donne la température limite au-dessus de laquelle il n'y aura plus de glace.



- Q.11** a) Quel pourcentage massique minimum de sel doit-on obtenir par l'opération de salage dans les zones verglacées par $-10\text{ }^\circ\text{C}$?
 b) Cette technique peut-elle convenir en Sibérie où les températures descendent en dessous de $-50\text{ }^\circ\text{C}$?

II – Élaboration d'un béton routier

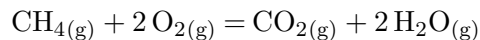
Le béton est obtenu par mélange de ciment, d'eau, de sable et autres granulats. En usine, on produit du *clinker* qui, mis en poudre très fine avec des ajouts, constitue le ciment. Le ciment Portland est le plus utilisé au monde. Son *clinker* est fabriqué dans un four à 1700 K par la réaction entre du calcaire CaCO_3 et de l'argile assimilée à de la silice SiO_2 . Cette réaction produit également du gaz carbonique CO_2 . On supposera l'enthalpie et l'entropie standards de réaction comme des grandeurs indépendantes de la température.

- Q.12** Écrire le bilan réactionnel (réaction (1)) entre la silice et le calcaire qui engendre une mole du constituant solide principal du ciment, c'est-à-dire une mole de silicate de calcium Ca_3SiO_5 .
- Q.13** a) Calculer, à partir des données, les enthalpie standard de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ et entropie standard de réaction $\Delta_r S_1^\circ$ associées.
 b) Commenter leurs signes.
- Q.14** a) En déduire que l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ$ peut s'écrire :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = 419 \times 10^3 \left(1 - \frac{T}{T_i}\right)$$

- b) Préciser son unité et la valeur de T_i .
 c) Commenter le choix industriel de la température.
 d) Évaluer la constante d'équilibre de la réaction (1) à 1700 K .
- Q.15** Calculer l'énergie thermique Q_p nécessaire pour produire une tonne de ciment assimilé à du silicate de calcium pur à 1700 K et P° .

Cette énergie thermique est apportée par la réaction (2), de combustion du méthane, supposée totale :



dont l'enthalpie standard de réaction vaut $\Delta_r H_2^\circ = -830\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 298 K .

Elle est réalisée sous pression standard entre le méthane et l'air pris à 298 K dans les proportions stœchiométriques. L'air est considéré comme un mélange d'un volume de dioxygène O_2 et de quatre volumes de diazote N_2 .

- Q.16** Calculer la température atteinte en supposant que l'énergie thermique de la combustion n'a pas le temps de s'évacuer et en supposant que les capacités thermiques molaires standards sont indépendantes de la température.
- Q.17** On veut utiliser l'énergie thermique fournie par le retour à 1700 K des constituants engendrés par la réaction (2). Quelle est la quantité n de dioxyde de carbone CO_2 produite par tonne de ciment ? Commenter sachant que la production de ciment dans le monde représente 4,6 milliards de tonnes par an.

Données

Constante des gaz parfait	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Unité de moment dipolaire (Debye)	$1 \text{ D} = 3,30 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$
Charge élémentaire	$e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masses atomiques molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{C}} = 12$; $M_{\text{O}} = 16$; $M_{\text{Si}} = 28$; $M_{\text{Ca}} = 40$
Électronégativité (échelle de Pauling)	$\chi_{\text{H}} = 2,2$ et $\chi_{\text{O}} = 3,44$
Enthalpie standard de fusion de la glace	$\Delta_{fus}H^\circ = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
Point triple de l'eau	$T_t = 273,16 \text{ K}$ et $P_t = 0,06 \text{ bar}$
Point critique de l'eau	$T_c = 647,15 \text{ K}$ et $P_c = 218 \text{ bar}$
Autres caractéristiques de l'eau à 0°C :	

	Masse volumique ρ	Capacité thermique massique C
État liquide	$1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$4,22 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$
État solide	$917 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$2,06 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Grandeurs standard utiles (à 298 K) :

Espèce	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{s})$
$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	-393	-1206	-910	-2930
S_m° (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	213,6	92,3	41,3	130,5

Espèce	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
C_{pm}° (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	29,1	29,4	33,6	35,3	37,1

On rappelle que la variation d'entropie ΔS d'un corps monophasé liquide ou solide de capacité thermique massique C et de masse m qui passe de la température initiale T_i à la température finale T_f vaut

$$\Delta S = mC \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$