

Contrôle terminal de thermodynamique chimique (2h) Chim 2A

Calculatrice autorisée.

Il sera tenu compte de la rédaction et de la présentation. Toute réponse doit être convenablement justifiée.

Données à 298 K :

Enthalpies libres molaires standard de formation :

composé	$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$	$\text{CaCO}_{3(\text{s})}$	$\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
$\Delta_f G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-553	-1129	-528

Capacités thermiques molaires standard à pression constante :

composé	$\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	$[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3 \text{H}_2\text{O}]_{(\text{s})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$	$\text{CaCO}_{3(\text{s})}$	$\text{CaO}_{(\text{s})}$	$\text{CO}_{2(\text{g})}$
C_p° (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	80	340	75	82	43	37

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

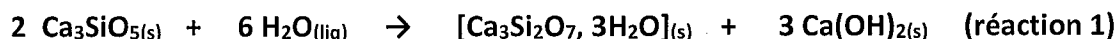
Pression standard : $P^\circ = 10^5 \text{ Pa}$

Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹) : H : 1 C : 12 O : 16 Si : 28 Ca : 40

Partie I : Prise d'un béton.

Le béton est un mélange de ciment, sable, granulats et eau. Le béton forme après la « prise » une véritable roche artificielle. La « prise » est le phénomène de durcissement en présence d'eau.

Le ciment est modélisé par la seule espèce $\text{Ca}_3\text{SiO}_5_{(\text{s})}$. L'équation-bilan de la réaction (simplifiée) à l'origine de la « prise » s'écrit :



On mélange rapidement $m_1 = 228 \text{ g}$ de ciment et $m_2 = 90 \text{ g}$ d'eau liquide dans un calorimètre et on place un dispositif de mesure de la température. On mesure une élévation de la température de $13,0^\circ\text{C}$. La valeur en eau du calorimètre est de 15 g .

1. En supposant la réaction totale, indiquer quel est le réactif limitant et calculer les quantités de matière en chacune des espèces présentes en fin d'évolution.
2. Le système constitué par le calorimètre et son contenu sont supposés en évolution adiabatique. Estimer la valeur de l'enthalpie molaire standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ associée à l'équation-bilan de la réaction (1).

Partie II : Carbonatation d'un béton et solubilité du carbonate de calcium (calcite).

L'hydroxyde de calcium formé $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton un caractère fortement basique. D'autre part, le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère peut se dissoudre en solution aqueuse. Dans le cas des solutions basiques, il se dissout sous forme d'ions carbonate $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$. Lorsque le phénomène se produit sur un béton, les ions carbonate issus du dioxyde de carbone peuvent remplacer les ions hydroxyde de l'hydroxyde de calcium : il se forme alors du $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ sous forme calcite. On parle alors de carbonatation d'un béton, conduisant à une fragilisation de sa structure. On étudie dans cette partie le carbonate de calcium.

On considère que l'équation-bilan de la carbonatation du béton (réaction dans le sens direct) s'écrit :



3. Cet équilibre est-il un équilibre homogène ou hétérogène ? Citer le nombre de phases et le nombre de constituants dans chaque phase.
4. Calculer la variation d'enthalpie libre molaire de la réaction dans le sens direct et en déduire que la carbonatation du béton est thermodynamiquement favorisée à 298 K.

La solubilité de la calcite est la quantité de matière maximale de $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$ que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant (eau). La solubilité de la calcite se définit donc pour la réaction dans le sens indirect de l'équilibre 1. Une solution saturée de calcite contient à la fois $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$, $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$: dans une telle solution s'établit l'équilibre 1.

5. A 298K, quelle est la valeur de la variation d'enthalpie libre standard pour la réaction dans le sens indirect de l'équilibre 1 ?
6. En déduire que la valeur de la constante de solubilité K_s de la calcite (constante d'équilibre correspondant à la solubilité de $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$) à 298 K vaut $3,9 \cdot 10^{-9}$. La calcite est-elle très soluble à 298 K ?
7. Sans faire de calculs, expliquer si la calcite est plus soluble à chaud ou à froid.
8. Dans une solution saturée en calcite (avec un gros excès de ce composé), on ajoute une solution acide. Cet acide peut réagir avec les ions $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$ qui ont un caractère basique en solution aqueuse. Expliquer pourquoi la calcite va se dissoudre.

Partie III : Comportement du carbonate de calcium.

Le carbonate de calcium peut se dissocier en oxyde de calcium et dioxyde de carbone (réaction dans le sens direct) selon l'équilibre :



On étudie cet équilibre dans l'intervalle de températures [1093 ; 1373] (en K)

On admet dans un premier temps que les enthalpie molaire standard de réaction et entropie molaire standard de réaction ne sont pas indépendantes de la température dans l'intervalle de températures choisi.

9. À 298 K, les enthalpie et entropie molaire standard de la réaction dans le sens direct valent respectivement $178,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $154,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer les enthalpie et entropie molaire standard de la réaction dans le sens direct à 1200 K.

On admet dans la suite de l'exercice que les enthalpie molaire standard de réaction et entropie molaire standard de réaction sont indépendantes de la température dans l'intervalle de températures choisi.

À 1093 K, la constante K_{P/P° de cet équilibre 2 vaut 0,2. À 1373 K, elle vaut 10,2.

10. À partir de ces valeurs de constantes d'équilibre et de la loi de Van't Hoff, calculer, dans l'intervalle de températures choisi, les valeurs d'enthalpie molaire standard et d'entropie molaire standard de réaction dans le sens direct pour cet équilibre 2. Comparer aux résultats de la question 9.
11. Calculer les variations d'enthalpies libres molaires standard dans le sens direct pour cet équilibre 2 à 1093 K et à 1373 K. Conclure.
12. Quelle est la température d'inversion de cette réaction ?
13. Dans un récipient initialement vide de volume $V = 41,5 \text{ L}$, maintenu à 1093 K, on introduit 25 g de carbonate de calcium solide. Réaliser un tableau d'avancement de la réaction étudiée en reportant les quantités de matière des composés initialement et à l'équilibre. Déterminer les quantités de matière des constituants lorsque l'équilibre est atteint.