Un matériau de construction : le ciment

A PROPRIETES ATOMIQUES

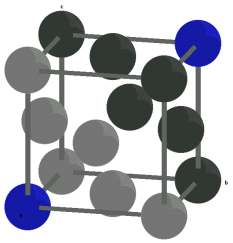
A.1 Le calcium appartient à la famille des alcalino-terreux.
Sa configuration électronique est : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$ = [Ar] $4s^2$.
Sa forme ionique habituelle est Ca^{2+} isoélectronique de l'argon.

A.2 Dans la CPE, on a

Période	1	2	3	4
Nombre d'éléments	2	8	8	18

D'où Période 2 Colonne 2 : Béryllium Z = 20 – 8 – 8 = 4
Période 3 Colonne 2 : Magnésium Z = 20 – 8 = 12
Période 5 Colonne 2 : Strontium Z = 20 + 18 = 38

B CRISTALLOGRAPHIE



B.1 Structure cubique à faces centrées :
Coordinence = 12
Tangence sur la diagonale d'une face soit
$a\sqrt{2} = 4r_{Ca}$ d'où $\mathbf{r_{Ca}}$ **= 197,6 pm.**
Nombre d'atomes par maille : 8 * 1/8 + 6 * ½ = 4
d'où $\rho = \dfrac{4M(Ca)}{N_A a^3} = 1525\ kg.m^{-3}$

B.2 Structure cubique centrée :

La tangence se retrouve sur la grande diagonale du cube soit $a\sqrt{3} = 4r_{Ca}$
d'où **a = 456 pm.**
Nombre d'atomes par maille : 8 * 1/8 + 1 = 2
d'où $\rho = \dfrac{2M(Ca)}{N_A a^3} = 1405\ kg.m^{-3}$

C LE CALCIUM DANS L'INDUSTRIE CIMENTIERE

C.1 (1) **$3\ CaCO_3(s) + SiO_2(s) = Ca_3SiO_5(s) + 3\ CO_2(g)$** (sous produit)

C.2

C.2.a On calcule :

$$\Delta_r H_1^\circ = \sum_i \nu_i . \Delta_f H_i^\circ$$
$$= \Delta_f H(Ca_3SiO_5) + 3\Delta_f H(CO_2) - 3\Delta_f H(CaCO_3) - \Delta_f H(SiO_2)$$
$$= 472,7\ kJ.mol^{-1}$$

C.2.b $\Delta_r H_1^\circ > 0$ donc l'augmentation de température déplace l'équilibre dans le sens direct, endothermique.

C.2.c 1 tonne de calcaire représente : $n_{CaCO_3} = \frac{m_{CaCO_3}}{M(CaCO_3)} = 9990\ mol$

Tableau d'avancement : $3\ CaCO_3(s) + SiO_2(s) = Ca_3SiO_5(s) + 3\ CO_2(g)$

EI	n_{CaCO_3}			
Eint	$n_{CaCO_3} - 3\xi$	ξ	ξ	3ξ
EF	0		$n_{CaCO_3}/3$	n_{CaCO_3}

A P constante, on a $\Delta H = Q_1$

Or à T et P constantes : $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}.d\xi = \Delta_r H_1^\circ.d\xi$

d'où $\Delta H = \mathbf{Q_1} = \Delta_r H_1^\circ.\xi = \mathbf{1574\ MJ}$

Masse de CO_2 produite : $\mathbf{m(CO_2)} = n_{CaCO_3}.M(CO_2) = \mathbf{439,6\ kg}$

C.3

C.3.a On cherche la masse de méthane telle que $Q_1 + Q_2 = 0$

où Q_2 est la chaleur libérée par la réaction : $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$

EI	n_0	
EF	0	n_0

Comme dans la question précédente : $Q_2 = \Delta H = \Delta_r H_1^\circ.\xi = \Delta_r H_1^\circ.n_0$

d'où $n_0 = \frac{-\Delta_r H_1^\circ.n_{CaCO_3}}{3.\Delta_r H_2^\circ} = 2281\ mol$ et $\mathbf{m(CH_4) = 36,5\ kg}$.

C.3.b Masse de CO_2 produite : $\mathbf{m(CO_2)} = n_0.M(CO_2) = \mathbf{100\ kg}$.

C.3.c L'industrie cimentière est un très gros émetteur de CO_2, gaz à effet de serre.

C.4 Quand T augmente : $Ca(OH)_2$ □ $CaO + H_2O$

T diminue : $CaO + H_2O$ □ $Ca(OH)_2$

On peut calculer le volume molaire de ces deux solides :

$V_m(CaO) = \frac{M(CaO)}{\rho(CaO)} \approx 17\ cm^3$ et $V_m(Ca(OH)_2) = \frac{M(Ca(OH)_2)}{\rho(Ca(OH)_2)} \approx 33\ cm^3$

Lors du chauffage, le béton a tendance à se fendiller et il éclate lors de la réhydratation.

C.5 Soit la réaction (4) $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$

C.5.a La constante d'équilibre de cette réaction vaut :

$$K^\circ = \frac{a(CaO).a(CO_2)}{a(CaCO_3)} = \frac{P(CO_2)_e}{P^\circ} = \frac{P_{4e}}{P^\circ} = 0,076$$

Comme $\Delta_r G_4^\circ = -RT.\ln K^\circ = \Delta_r H_4^\circ - T\Delta_r S_4^\circ$, on en déduit : $\Delta_r S_4^\circ = 154,8\ kJ.mol^{-1}$

Oui le signe de $\Delta_r S_4^\circ$ était prévisible : $\Delta_r S_4^\circ > 0$ puisque $\sum_g \nu_g > 0$.

C.5.b En supposant $\Delta_r H_4^\circ$ indépendante de T, on peut intégrer la relation de Van't Hoff :

$$\ln K°(T_2 = 1173K) = \ln K°(T_1 = 1000K) + \frac{\Delta_r H_4^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = 0,55$$

Soit **$P(CO_2)_e$ = 1,7 bar**.

C.5.c On a :

$$A = -\Delta_r G = -\Delta_r G° - RT.\ln(Q_r(\xi))$$
$$= -\Delta_r G° - RT.\ln\left(\frac{P(CO_2)}{P°}\right) = RT.\ln\left(\frac{P(CO_2)_e}{P(CO_2)}\right)$$

Pour de très faibles valeurs de n, **$P(CO_2) < P(CO_2)_e$ d'où $A > 0$.**
Dans ces conditions, il ne se passe donc rien : CaO et CO_2 coexistent sans réagir puisque $A > 0$ implique que le système évolue dans le sens direct et qu'il n'y a pas de $CaCO_3$.

C.5.d L'équilibre est atteint dès que $P(CO_2) = P(CO_2)_e = \frac{n_1 RT}{V}$ soit **n_1 = 0,87 mol**.
Pour $n > n_1$, on observe la réaction entre CaO et CO_2 de telle sorte que l'équilibre (4) soit maintenu.

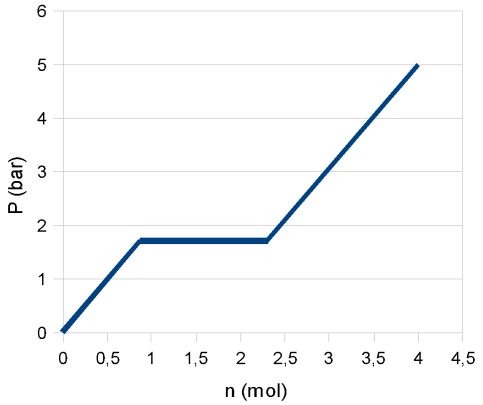
C.5.e La variance de l'équilibre (4) vaut : v = (3 – 1) + 2 – 3 = 1. L'ajout massif de CO_2 va donc provoquer une rupture d'équilibre.

De plus, $$A = RT.\ln\left(\frac{P(CO_2)_e}{P(CO_2)}\right) < 0$$

On observe donc lors d'un ajout massif de CO_2 la rupture de l'équilibre par disparition de CaO.

Soit **n_2** = $n_1 + n_{CaO} = n_1 + \frac{m_{CaO}}{M(CaO)}$ **= 2,30 mol**.

C.5.f Pour $n > n_2$, il y a accumulation de CO_2
soit $P(CO_2) = (n - n_{CaO}).RT/V$
Pour 2,30 mol < n < 4 mol, on a : 1,7 bar < P < 5,0 bar.
On obtient la courbe ci-contre :



D ANALYSE D'UNE SOLUTION REPRESENTATIVE D'UN CIMENT

D.1 Dosage des ions calcium

D.1.a Je ne vois pas bien ce que peut répondre un élève de PT qui n'étudie pas les dosages par complexation !
Il y a nécessité de se placer en milieu basique pour que la réaction de dosage soit quantitative et que le changement de coloration soit net.

D.1.b Le réactif de Patton et Reeder forme un complexe violet avec les ions Ca^{2+}. Avant l'équivalence, c'est ce complexe qui donne la couleur violette à la solution.
Au moment de l'équivalence, ce complexe disparaît totalement puisque tous les ions Ca^{2+} sont complexés par l'EDTA. Le réactif de Patton et Reeder libre colore alors la solution en bleu clair.
CaY^{2-} est plus stable que $CaIn^-$ car on observe le virage donc la réaction :

$CaIn^- + Y^{4-} = CaY^{2-} + In^{3-}$ est quantitative.

D.1.c AB l'équivalence : $(n(Ca^{2+}))_{initial} = (n(EDTA))_{ajouté}$

soit $$C_1 = \frac{C(EDTA).V_{éq}}{V_0} = \frac{0,05*10,2}{50} = 1,02.10^{-2}\ mol.L^{-1}$$

D.2 **Dosage des ions fer (III) par spectrophotométrie d'absorption**

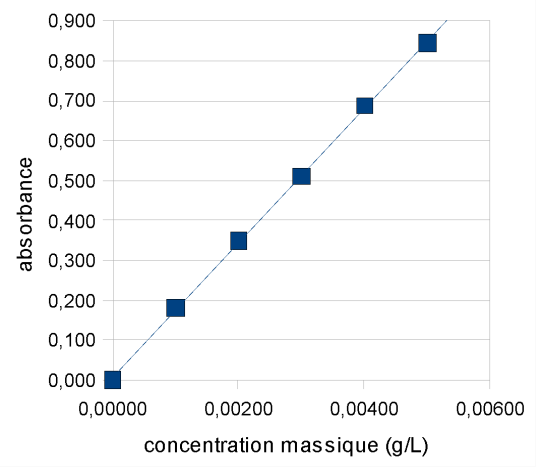
D.2.a Travail préparatoire

D.2.a.1 La méthode spectroscopique repose sur la loi de Beer-Lambert : $$A = \sum_i \varepsilon_{\lambda i}.l.C_i$$

D.2.a.2 Il faut tracer le spectre d'absorption c'est-à-dire la courbe A = f(λ).
La longueur d'onde de travail correspond au maximum d'absorbance.

D.2.a.3 La concentration massique se calcule : $$t_{Fe} = \frac{C_E.V_E}{V_{fiole}}$$
On obtient à l'aide du tableau suivant, la courbe ci-après

Numéro de fiole	0	1	2	3	4	5
t_{Fe}	0	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005
Absorbance	0,000	0,180	0,348	0,510	0,686	0,844



D.2.b Dosage des ions fer(III) de la solution (S)

D.2.b.1 On chauffe de manière à ce que la réaction de réduction soit totale.

D.2.b.2 On utilise la courbe d'étalonnage pour trouver $(t(Fe^{2+}))_X = 0,0033$ g.L^{-1}.

D.2.b.3 On en déduit la concentration massique de Fe^{3+} dans la solution (S) :

$$(t(Fe^{2+}))_S = \frac{(t(Fe^{2+}))_X.V_{fiole}}{V} = 8,25.10^{-2}\ g.L^{-1} = (t(Fe^{3+}))_S$$

et finalement $$[Fe^{3+}]_S = \frac{(t(Fe^{3+}))_S}{M(Fe)} = 1,5.10^{-3}\ mol.L^{-1}$$

D.3 **Dosage conductimétrique des ions chlorure**

D.3.a L'équation du dosage est : $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ $\quad K° = \dfrac{1}{K_S} = 10^{9,7}$

D.3.b AgCl précipite si $Q_r(\xi) = [Ag^+].[Cl^-] \geq K_S$

soit $\dfrac{[Ag+].V}{V_{tot}} \cdot \dfrac{C.V_S}{V_{tot}} \geq K_S$ avec $V_{tot} = V_S + V_{eau} + V = 200$ mL

Pour l'intervalle de concentrations considéré, le quotient de la réaction n'est pas toujours plus grand que K_S.

Par contre, **pour 0,001 M < C < 0,1 M et V = 5.10^{-5} L alors $5.10^{-10} < Q_r(\xi) < 5.10^{-8}$**

donc le solide apparaît dès la première goutte.

D.3.c On mesure la **conductivité en $S.m^{-1}$**.

D.3.d La courbe est constituée de deux segments de droite ; le volume équivalent correspond à l'abscisse du point d'intersection de ces segments.

- Avant l'équivalence : $[Cl^-]$ diminue et $[NO_3^-]$ augmente. Leurs conductivités molaires équivalentes limites étant très voisines, la pente est quasi nulle, très légèrement négative.
- Après l'équivalence : on ajoute le nitrate d'argent en excès donc la pente est positive.

On ajoute un grand volume d'eau afin que V_{tot} soit constant ; cela permet d'obtenir des segments de droite.

D.3.e On a : $C = \dfrac{[Ag^+].V_{éq}}{V_S} = 0,05\ mol.L^{-1}$

D.3.f On peut suivre cette réaction par potentiométrie. On a besoin :

- d'un potentiomètre ;
- d'une électrode d'argent ;
- d'une électrode au sulfate mercureux.

On trace la courbe $\Delta E = f(V)$ qui présente un saut de potentiel.

D.4 **Concentration des ions Al^{3+}**

La solution étant électriquement neutre, on a :

$[Cl^-] = 2[Ca^{2+}] + 3[Fe^{3+}] + 3[Al^{3+}]$

d'où $[Al^{3+}] = \dfrac{[Cl^-] - 2[Ca^{2+}] - 3[Fe^{3+}]}{3} = 8,4.10^{-3}\ mol.L^{-1}$.