



# Thermochimie

## Bilan carbone de la production de ciment

L'industrie cimentière est aujourd'hui responsable de 5 à 7% des émissions de  $\text{CO}_2$  à l'échelle mondiale. La fabrication d'une tonne de ciment rejette en moyenne l'équivalent de 0,6 tonne de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère. Cet exercice a pour objectif de retrouver cet ordre de grandeur en procédant à un (rapide) bilan carbone de la production.

L'élaboration des ciments se fait à haute température dans un four à partir d'un mélange de 80% de calcaire  $\text{CaCO}_3$  et de 20% d'argile, composé d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de silice  $\text{SiO}_2$ . Le composé majoritaire obtenu est le silicate de calcium  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , noté  $\text{C}_3\text{S}$  par les cimentiers.

- 1 - Écrire l'équation de réaction notée ( $R_1$ ) qui modélise la formation de  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  solide à partir des seuls réactifs silice et calcaire. Quel autre produit est formé pendant la réaction ?
- 2 - Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Pourquoi est-elle nécessaire pour utiliser la table thermodynamique donnée ? On se place dans ce cadre pour la suite.
- 3 - Calculer l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_1^\circ$  de la réaction ( $R_1$ ). Est-elle endo ou exothermique ?
- 4 - Calculer la masse de calcaire  $\text{CaCO}_3$  nécessaire pour obtenir une tonne de  $\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(s)}$  par la réaction ( $R_1$ ) et la chaleur qu'il faut lui fournir à pression constante et température constante.

Les fours utilisés sont généralement des fours à gaz, dans lesquels l'énergie est apportée par la combustion du méthane  $\text{CH}_{4(g)}$ . On donne l'enthalpie standard de la réaction ( $R_2$ ) de combustion du méthane, écrite conventionnellement avec un nombre stœchiométrique  $-1$  pour le méthane :  $\Delta_r H_2^\circ = 690 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- 5 - Écrire l'équation bilan de la réaction ( $R_2$ ).
- 6 - Quelle masse de méthane faut-il brûler pour apporter l'énergie nécessaire à la transformation d'une tonne de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  en  $\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(s)}$  à la pression  $p^\circ$  et à température constante ?
- 7 - Quelle est la masse totale de dioxyde de carbone produite au cours du processus ?

Données :

▷ Extrait de table thermodynamique à 298 K :

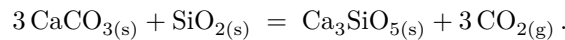
	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{Ca}_3\text{SiO}_{5(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-1206	-910,0	-2876	-393,1

▷ Masses molaires :

$$M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{C}} = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{Ca}} = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Éléments de correction**

1 L'équation de la réaction s'écrit



Elle forme également du  $\text{CO}_2$ .

2 L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que **l'enthalpie (et l'entropie) standard d'une réaction ne dépend pas de la température** à laquelle elle a lieu. Ainsi, on peut calculer l'enthalpie de réaction avec la table à 298 K et utiliser sa valeur quelle que soit la température.

*Attention, cette approximation devient franchement fautive dès qu'un des réactifs ou produits change d'état.*

3 D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Ca}_3\text{SiO}_5) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) - \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) \quad \text{soit} \quad \boxed{\Delta_r H_1^\circ = 473 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

Comme  $\Delta_r H_1^\circ > 0$ , la réaction ( $R_1$ ) est **endothermique**

4 Une masse  $m = 1$  tonne de silicate de calcium correspond à une quantité de matière

$$n = \frac{m}{M_{\text{Ca}_3\text{SiO}_5}} = 4,4 \cdot 10^3 \text{ mol}.$$

Calculon maintenant la quantité de matière de calcaire nécessaire à partir d'un tableau d'avancement. Comme on s'intéresse à la consommation du calcaire, on suppose la silice en excès.

	$3 \text{CaCO}_3$	+	$\text{SiO}_2$	=	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	+	$3 \text{CO}_{2(g)}$
État initial	$n_0$		excès		0		0
État final	$n_0 - 3\xi_1 = 0$		excès		$\xi_1 = n$		$3\xi_1$

Ainsi, la quantité de matière minimale de calcaire requise vaut

$$n_0 = 3n = 1,3 \cdot 10^4 \text{ mol},$$

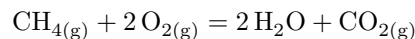
ce qui correspond à une masse

$$\boxed{m_0 = n_0 M_{\text{CaCO}_3} = 1,3 \text{ tonne} .}$$

Le transfert thermique à fournir à la réaction vaut

$$\boxed{Q = \xi_1 \Delta_r H_1^\circ = 2,0 \cdot 10^9 \text{ J} .}$$

5 L'énoncé sous-entend une écriture avec nombres stœchiométriques algébriques potentiellement fractionnaires, mais il vaut mieux toujours commencer par une écriture avec nombres entiers qui distingue réactifs et produits,



soit

$$\boxed{0 = -\text{CH}_{4(g)} - 2 \text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(g)}}$$

6 Comme le nombre stœchiométrique est pris égal à  $-1$  pour le méthane, alors la quantité de méthane consommée est égale à l'avancement  $\xi_2$  de la réaction ( $R_2$ ). On veut ainsi

$$\xi_2 \Delta_r H_2^\circ = Q \quad \text{soit} \quad \frac{m_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} \Delta_r H_2^\circ = Q$$

d'où on déduit

$$\boxed{m_{\text{CH}_4} = \frac{Q M_{\text{CH}_4}}{\Delta_r H_2^\circ} = 48 \text{ kg} .}$$

7 Les deux réactions ( $R_1$ ) et ( $R_2$ ) produisent du  $\text{CO}_2$ . Au total, la masse de  $\text{CO}_2$  produite vaut

$$\boxed{m_{\text{CO}_2} = (3\xi_1 + \xi_2) M_{\text{CO}_2} = 7,1 \cdot 10^2 \text{ kg} .}$$