Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2003, filière TSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A, I : élaboration à partir du calcaire
- Partie A, II : élaboration à partir du gypse
- Partie B, I : propriétés basiques du ciment hydraté
- Partie B, II : le béton armé
- Partie B, III : le béton cellulaire

Copie non officielle du sujet, à partir de la page suivante.

Copie du sujet dont l'en-tête officiel (nom et logo du concours) est remplacé par la seule ligne « Épreuve spécifique filière TSI, session 2003 » ; le contenu de l'énoncé est inchangé.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tsi/2003/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

ÉPREUVE SPÉCIFIQUE FILIÈRE TSI – SESSION 2003

CHIMIE
Durée : 3 heures

Les calculatrices sont autorisées.

NB. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.
Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

L'épreuve comporte deux parties A et B indépendantes.
A l'intérieur de chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

OBTENTION ET PROPRIETES DU CIMENT

Notation : un composé A sera noté $A_{(g)}$ en phase gazeuse, $A_{(s)}$ en phase solide, $A_{(l)}$ en phase liquide et A en solution aqueuse.
Les gaz sont assimilables à des gaz parfaits.
Les phases solides sont non miscibles.

PARTIE A : OBTENTION D'UN CIMENT

Données :
1 bar = 10^5 Pa

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

Numéros atomiques : **C : Z = 6 ; O : Z = 8 ; Ca : Z = 20**

Masses atomiques molaires : **H : 1 g.mol^{-1} ; C : 12 g.mol^{-1} ; O : 16 g.mol^{-1} ; Ca : 40 g.mol^{-1}**

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H°$ à 298 K :

Corps	$CaCO_{3(s)}$	$SiO_{2(s)}$	$Ca_3SiO_{5(s)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	**-1206**	**- 910**	**- 2930**	**- 393**

Capacités thermiques (ou calorifiques) molaires standard à pression constante $C_p°$ considérées indépendantes de la température:

Corps	$CH_{4(g)}$	$O_{2(g)}$	$N_{2(g)}$	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$
$C_p°$(J.mol^{-1}.K^{-1})	**35,3**	**29,4**	**29,1**	**37,1**	**33,6**

I- Elaboration à partir du calcaire

Le ciment Portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700 K, d'un mélange de calcaire ($CaCO_3$) et d'argile (constitué de 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)** :

$$\mathbf{3\ CaCO_{3(s)} + SiO_{2(s)} \rightarrow Ca_3SiO_{5(s)} + 3\ CO_{2(g)} \qquad (1)}$$

I-1. Le carbonate de calcium utilisé dans la synthèse des ciments est un composé ionique constitué du cation calcium Ca^{2+} et de l'anion carbonate CO_3^{2-}.

a) Ecrire la configuration électronique du calcium.

b) Dans la classification périodique, l'élément strontium, Sr, est situé dans la même colonne et juste en dessous du calcium, Ca. En déduire la configuration électronique et le numéro atomique du strontium Sr.

c) Donner la représentation de Lewis de l'ion carbonate sachant que l'atome de carbone est au centre de l'édifice.

I-2. **a)** Calculer l'enthalpie standard $\Delta_rH°_1$ de la réaction **(1)** à 298 K.

b) Quelle relation doivent vérifier les capacités thermiques (ou calorifiques) molaires standard à pression constante $C_p°$ des réactifs et des produits de la réaction pour que $\Delta_rH°_1$ soit indépendante de la température ?
On considère dans la suite que $\Delta_rH°_1$ peut être considérée comme indépendante de la température.

I-3. On souhaite évaluer le transfert thermique (quantité de chaleur) Q_P à fournir pour transformer une tonne de $CaCO_{3(s)}$ selon la réaction **(1)** effectuée à 1700 K sous la pression P° = 1 bar.

a) Ecrire la relation entre Q_P et $\Delta_rH°_1$.

b) Calculer Q_P.

I-4. L'énergie précédente peut être apportée par la réaction totale **(2)** de combustion du méthane

$$\mathbf{CH_{4(g)} + 2\ O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(g)} \qquad (2)}$$

L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\mathbf{\Delta_rH°_2 = -\ 830\ kJ.mol^{-1}}$ à 298 K.

a) On étudie la combustion sous P° = 1 bar, d'une mole de $CH_{4(g)}$ avec la quantité stoéchiométrique d'air (2 moles de $O_{2(g)}$ et 8 moles de $N_{2(g)}$), initialement à 298 K. Quels sont les constituants présents en fin de réaction et leurs nombres de moles respectifs ?

b) Effectuer une estimation de la valeur de la température T_F atteinte par ces constituants en fin de réaction en considérant les hypothèses suivantes :

- la chaleur libérée par la réaction **(2)** n'a pas le temps de s'évacuer vers le milieu extérieur.
- les capacités thermiques molaires isobares standard $C_P°$ sont indépendantes de la température.

c) On veut utiliser pour effectuer la réaction **(1)** la quantité de chaleur fournie à pression constante par le retour à 1700 K des constituants obtenus à l'issue de la réaction **(2)**. Quelle masse de méthane $CH_{4(g)}$ faut-il brûler par la réaction **(2)** pour transformer une tonne de $CaCO_{3(s)}$ selon la réaction **(1)** ?

II- Elaboration à partir du gypse

Nous étudierons dans cette partie la décomposition thermique du gypse (sulfate de calcium $CaSO_{4(s)}$) en présence de sable (constitué de silice $SiO_{2(s)}$) conduisant au silicate de calcium $CaSiO_{3(s)}$. Le ciment Portland peut être obtenu aussi par cette voie en chauffant le mélange précédent en présence de charbon et d'argile.
Ce procédé met en jeu les deux équilibres simultanés **(3)** et **(4)** :

$$\mathbf{CaSO_{4(s)} + SiO_{2(s)} \rightleftarrows CaSiO_{3(s)} + SO_{3(g)} \qquad (3)}$$

$$\mathbf{2\ SO_{3(g)} \rightleftarrows 2\ SO_{2(g)} + O_{2(g)} \qquad (4)}$$

A T = 1400 K les constantes des équilibres **(3)** et **(4)** sont respectivement $\mathbf{K_3 = 0,95}$ et $\mathbf{K_4 = 400}$.

II-1. **a)** Calculer la variance du système lorsque les deux équilibres sont réalisés.

b) Que devient la variance si on effectue la décomposition en partant uniquement de $CaSO_{4(s)}$ et $SiO_{2(s)}$? Justifier.
Quelle est la conséquence de ce résultat sur les pressions partielles P_{SO3}, P_{O2} et P_{SO2} si la température est fixée ?

c) Toujours en partant uniquement de $CaSO_{4(s)}$ et de $SiO_{2(s)}$, exprimer K_3 et K_4 en fonction des seules pressions partielles P_{SO3} et P_{O2} à l'équilibre et de la pression standard P°.

d) En déduire alors les valeurs de P_{SO3}, P_{O2} et P_{SO2} à l'équilibre à 1400 K.

II-2. Dans un récipient de volume fixé V = 10 L, initialement vide, on introduit 1 mol de $CaSO_{4(s)}$ et 1 mol de $SiO_{2(s)}$ à la température T = 1400 K maintenue constante. On constate que les solides $CaSiO_{4(s)}$ et $SiO_{2(s)}$ sont présents à l'équilibre.

a) Calculer à l'équilibre les avancements respectifs ξ_3 et ξ_4 des réactions **(3)** et **(4)** et en déduire le nombre de moles de $CaSO_{4(s)}$ et de $SiO_{2(s)}$ présents à l'équilibre.

b) Quel est l'effet d'un ajout de $CaSO_{4(s)}$ sur l'équilibre du système ?

II-3. On augmente le volume du récipient en maintenant la température fixée à 1400 K.
A partir de quelle valeur du volume observera-t-on la décomposition totale de 1 mol de $CaSO_{4(s)}$ et 1 mol de $SiO_{2(s)}$ à 1400 K ?

II-4. A 1400 K le gypse peut aussi se décomposer en oxyde de calcium selon la réaction **(5)** de constante d'équilibre $\mathbf{K_5 = 7.10^{-6}}$:

$$\mathbf{CaSO_{4(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + SO_{3(g)} \qquad (5)}$$

a) Exprimer l'affinité chimique de la réaction **(5)**.

b) La calculer dans les conditions de la question **II-2.**. $CaO_{(s)}$ se forme t-il ?

PARTIE B : PROPRIETES CHIMIQUES DU CIMENT HYDRATE

L'étude des propriétés chimiques du ciment hydraté sera effectuée à la température T = 298 K.

Données :
1 bar = 10^5 Pa
Constante des gaz parfaits : **R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}**
Masse molaire atomique : **Al : 27 g.mol^{-1}**

En solution aqueuse à 298 K :

- Produit ionique de l'eau K_e : **pK_e = 14**

- Produits de solubilité K_S : **$Ca(OH)_{2(s)}$: pK_{S1} = 5,2 ; $Al(OH)_{3(s)}$: pK_{S2} = 32**

- Potentiels standard à pH = 0 : **$E°(H^+/H_{2(g)})$ = 0 V ; $E°(Al^{3+}/Al_{(s)})$ = - 1,68 V**

On prendra $\frac{RT}{F}.Lnx=0,06.logx$.

I- Propriétés basiques

Lors de sa mise en œuvre dans la préparation du béton, le ciment a la particularité de durcir en présence d'eau (phénomène de prise). L'hydratation lente des silicates de calcium produit de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$ qui confère au ciment des propriétés basiques intéressantes.

I-1. L'ordre de grandeur du pH d'un ciment hydraté est donné par le pH d'une solution aqueuse saturée en $Ca(OH)_{2(s)}$.
Calculer la solubilité de $Ca(OH)_{2(s)}$ et le pH de la solution saturée.

I-2. Pour déterminer le pH du ciment hydraté, on réalise le dosage de la solution aqueuse en contact avec le ciment lors de son hydratation. Pour cela on filtre la solution pour éliminer le résidu solide puis on prélève 20 mL de la solution que l'on complète à 100 mL avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution S. On prélève V_0 = 10 mL de S que l'on dose par de l'acide chlorhydrique (acide fort $H_3O^+ + Cl^-$) de concentration 0,01 mol.L^{-1}.
Le dosage est suivi en mesurant le pH de la solution en fonction du volume V d'acide chlorhydrique versé. L'équivalence du dosage est obtenue pour V_e = 12 mL.

a) Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage.

b) Calculer la concentration C de l'espèce dosée présente dans la solution en contact avec le ciment. Comparer avec la valeur du pH trouvée au 1.a) ?

c) Représenter (sans calcul) l'allure de la courbe de dosage pH = f(V) en faisant figurer la valeur du pH à l'équivalence.

I-3. La propriété basique du ciment le rend sensible aux attaques acides. Elle peut être mise à profit pour éliminer par dissolution dans l'acide chlorhydrique un excès de ciment restant après la réalisation d'un ouvrage.

a) Expliquer qualitativement mais clairement à l'aide d'équation(s) bilan(s) pourquoi $Ca(OH)_{2(s)}$ se dissout en milieu acide.

b) On introduit 0,04 mol de $Ca(OH)_{2(s)}$ dans un litre d'eau puis on ajoute de l'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) suffisamment concentré pour négliger la dilution.

- A quel pH observera-t-on la dissolution totale de $Ca(OH)_{2(s)}$?
- Calculer la quantité d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) à ajouter pour observer la dissolution totale ?

II- Le béton armé

Le caractère fortement basique du ciment offre la possibilité d'y inclure du fer pour former du béton armé permettant d'édifier des structures plus solides. Afin de prévoir le comportement du fer dans le ciment hydraté, on donne sur la figure 1 le diagramme potentiel-pH du fer correspondant aux espèces $Fe_{(s)}$, Fe^{2+}, Fe^{3+}, $Fe_2O_{3(s)}$ et les droites frontières du diagramme potentiel-pH de l'eau.

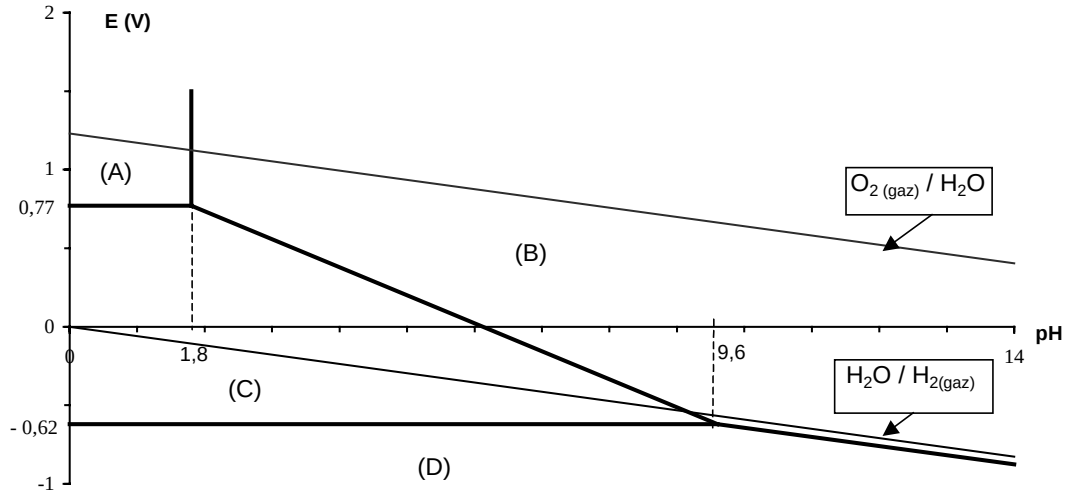


Figure 1 : Diagramme potentiel-pH du fer (concentration de tracé 10^{-6} mol.L^{-1}) et diagramme potentiel-pH de l'eau.

II-1. **a)** Identifier parmi les espèces précédentes de l'élément fer celle qui prédomine ou existe dans les zones **(A), (B), (C), (D)** du diagramme. Justifier sans calcul.

b) En déduire et justifier la réaction thermodynamiquement possible entre le fer et la solution au contact d'un ciment en cours d'hydratation à pH voisin de 13 et ne contenant pas de dioxygène dissous.

c) La corrosion du fer emprisonné dans le ciment va-t-elle avoir lieu dans ces conditions ? Expliquer.

II-2. Au cours du temps, la quantité d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$ présente dans le ciment diminue d'une part par dissolution dans l'eau de pluie et d'autre part par réaction avec le dioxyde de carbone CO_2 atmosphérique qui est un diacide en solution aqueuse. Ces phénomènes provoquent une diminution progressive du pH du ciment.

A partir de quel pH la corrosion du fer emprisonné dans le ciment va-t-elle se produire ? Expliquer les transformations observées et préciser le produit de la corrosion.

III- Le béton cellulaire

Le pH élevé du ciment peut être exploité aussi pour réaliser une réaction chimique lors de l'ajout d'aluminium au ciment :

$$\mathbf{2\ Al_{(s)} + 2\ OH^- + 6\ H_2O \rightleftarrows 2\ Al(OH)_4^- + 3\ H_{2(g)} \qquad (6)}$$

La réaction libère du dihydrogène gazeux à l'intérieur du ciment qui devient poreux. Avec ce procédé, on prépare des bétons cellulaires beaucoup plus légers que des bétons usuels pouvant même flotter à la surface de l'eau !

III-1. Montrer que l'élément Al est oxydé dans la réaction **(6).**

III-2. On envisage de calculer la constante d'équilibre de la réaction **(6)**.

a) Montrer que l'aluminium peut être transformé en Al^{3+} par une solution aqueuse d'acide H_3O^+.

b) Ecrire l'équation bilan de la réaction précédente ramenée à 2 moles d'aluminium. Calculer sa constante d'équilibre **K**.

c) Dans un milieu suffisamment basique comme le ciment hydraté, l'ion Al^{3+} forme un ion complexe $Al(OH)_4^-$ selon la réaction en solution aqueuse :

$Al^{3+} + 4\ OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-$ de constante d'équilibre $\beta = \dfrac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}].[OH^-]^4} = \mathbf{10^{35}}$

(constante de formation du complexe).

Exprimer la constante $\mathbf{K_6}$ de la réaction **(6)** en fonction de **K**, β et $\mathbf{K_e}$. Calculer $\mathbf{K_6}$ et conclure.

III-3. Afin d'étudier la réaction **(6)** qui est la seule réaction à considérer dans le milieu réactionnel, on place 162 mg d'aluminium solide dans 100 mL d'une solution basique de pH initial = 13.

a) Calculer le volume de dihydrogène $H_{2(g)}$ libéré à 298 K sous 1 bar par la réaction **(6)** supposée totale.

b) Calculer le pH final et la concentration de $Al(OH)_4^-$ dans la solution ainsi obtenue.

III-4. Lors de la fabrication du béton cellulaire il faut éviter la précipitation de $Al(OH)_{3(s)}$ qui en se déposant à la surface de l'aluminium empêcherait l'oxydation de l'aluminium et la production de $H_{2(g)}$.

a) Montrer que $Al(OH)_{3(s)}$ ne se forme pas au cours de l'expérience décrite au **III.3.**. Justifier.

b) A partir de quel pH observerait-on l'apparition du solide $Al(OH)_{3(s)}$ par acidification d'une solution contenant initialement 0,1 $mol.L^{-1}$ d'ions aluminium entièrement sous la forme du complexe $Al(OH)_4^-$?

Fin de l'énoncé

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de TSI chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Titrages et dosages
- Diagrammes potentiel-pH et corrosion humide (TSI2)
- Oxydoréduction et piles électrochimiques

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière : **écrire sur WhatsApp**

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/tsi