Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2005, filière TSI

Chimie

Ce que traite le sujet

- Partie A : propriétés acido-basiques du dioxyde de carbone
- Partie B : les oxydes de carbone et les piles à combustible
- Partie C : les oxydes de carbone en pyrométallurgie

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

Copie du sujet officiel dont l'en-tête du concours (année, filière, épreuve) a été retiré ; le contenu de l'énoncé est inchangé.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tsi/2005/chimie

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

Les calculatrices sont autorisées

****

N.B. : 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 la signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre

****

A PROPOS DES OXYDES DE CARBONE

Le document réponse (figure I de la partie C) est à rendre avec la copie.

Les parties AI, AII, AIII, BI, BII et C sont indépendantes. Tout résultat sera justifié.

Dans tout le problème, les coefficients d'activité sont pris égaux à 1.
Notation : A en solution aqueuse est noté A ou A(aq); A en phase solide est noté A(s), A en phase liquide est noté A(l) et A en phase gazeuse est noté A(g).

PARTIE A - Propriétés acido-basiques du dioxyde de carbone

Données des parties I et II : **à 25°C**

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- 1 bar = 10^5Pa; T(K) = T(°C)+273 ; constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}
- Une solution aqueuse saturée en dioxyde de carbone sous la pression partielle PCO_2 est en équilibre avec la phase gazeuse selon la réaction :

CO_2 (g) + $H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ (aq) de constante d'équilibre thermodynamique **Keq = 0,033**

- H_2CO_3 (aq) est un diacide faible de constantes d'acidité :

$Ka_1(H_2CO_3/HCO_3^-) = 4.10^{-7}$ et $Ka_2(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 5.10^{-11}$

- Produit ionique de l'eau : **$Ke = 10^{-14}$**
- Produits de solubilité : **$Ks_1(Ca(OH)_2(s)) = 5.10^{-6}$, $Ks_2(CaCO_3(s)) = 5.10^{-9}$**

Tournez la page S.V.P.

I- pH de l'eau distillée à 25°C

1) Calculer le pH de l'eau pure.

2) Cette eau pure entre en contact avec l'atmosphère dans laquelle la pression partielle en CO_2 est constante égale à **3.10^{-4} bar**.

- **a)** Montrer que la concentration en H_2CO_3 dans l'eau est alors constante et calculer sa valeur.
- **b)** Calculer le pH de cette solution.
- **c)** Calculer le nombre de moles de dioxyde de carbone gazeux qui a été dissous par litre de solution. A quel volume d'air correspond-il ?

II- L'eau de chaux, test de mise en évidence du dioxyde de carbone à 25°C

On prépare une solution aqueuse saturée en hydroxyde de calcium (formule brute : $Ca(OH)_2$).
On élimine le solide par filtration. On dispose ainsi d'une solution limpide appelée eau de chaux.

1) Calculer les concentrations en ions OH^- et Ca^{2+} dans cette solution ainsi que son pH.

2) Lorsque l'on fait barboter du dioxyde de carbone dans la solution d'eau de chaux, celle-ci se trouble par formation d'un précipité blanc.

- **a)** Comment évolue le pH de la solution lors de l'ajout de dioxyde de carbone ?
  Montrer alors que ce précipité ne peut-être de l'hydroxyde de calcium.
- **b)** Quel est le précipité qui apparaît ?
  Ecrire les réactions chimiques qui expliquent sa formation.
- **c)** Quel nombre de moles de dioxyde de carbone gazeux est-il nécessaire de dissoudre dans 100mL d'eau de chaux pour observer l'apparition du précipité blanc, sachant que le pH n'est quasiment pas modifié par rapport à celui de la question 1 ?
- **d)** Justifier le titre de la partie II..

III- pH du sang et effort musculaire à T = 37°C

Données de la partie III : **à 37°C**

- L'acide lactique (CH_3-CHOH-COOH) est un monoacide faible de constante d'acidité **$Ka = 1{,}38.10^{-4}$**.
- H_2CO_3 (aq) est un diacide faible de constantes d'acidité :

$Ka_1(H_2CO_3/HCO_3^-) = 4{,}3.10^{-7}$ et $Ka_2(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 5{,}6.10^{-11}$

- Produit ionique de l'eau : **$Ke = 2{,}4.10^{-14}$**

Le pH du sang est tamponné par le couple H_2CO_3/HCO_3^-. Dans le sang d'une personne au repos, les concentrations en HCO_3^- et H_2CO_3 sont respectivement de **0,027 mol.L^{-1}** et **0,0014 mol.L^{-1}**.

1) Que signifie le terme tamponné ? D'où proviennent les espèces carbonées présentes dans le sang ?

2) Calculer le pH du sang, à l'état de repos.

3) Montrer que l'espèce CO_3^{2-} est négligeable.

4) Au cours d'efforts physiques importants, il se forme de l'acide lactique, noté HA dans les muscles. Cet acide passe dans le sang où pour être éliminé, il doit être transformé en ions lactates, notés A^-, par :

$$HA + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + A^- \qquad \textbf{(T)}$$

a) Pourquoi est-ce presque exclusivement la réaction (T) qui élimine HA ? Les autres réactions sont négligées.

b) Calculer sa constante d'équilibre ; conclure.

5) Après un effort violent, l'acide lactique passe dans le sang à raison de **0,003 mol.L^{-1}**.

a) Indiquer le sens de variation du pH dans le sang.

b) Compte tenu de ce qui précède, calculer les concentrations à l'équilibre des espèces H_2CO_3, HCO_3^-, HA et A^-.

c) Calculer le pH du sang après cet effort.

6) Ce pH est en fait régulé par les concentrations des espèces carbonées ; à votre avis comment ?

PARTIE B - Les oxydes de carbone, sous-produits de certaines piles à combustible (PAC)

Données :

A 298 K	**CO(g)**	**H_2(g)**	**H_2O(g)**	**H_2O(l)**	**CH_4(g)**	**CH_3OH(aq)**	**CO_2(g)**	**O_2(g)**
S°m (J.mol^{-1}.K^{-1})				**69,9**		**133,1**	**213,6**	**205**
Δ_f**G°** (kJ.mol^{-1})	**- 137,2**	**0**	**- 228,6**		**- 50,3**			

$\Delta_f G°$ enthalpie libre standard de formation du corps pur.
S°m entropie molaire standard du corps pur, supposée indépendante de la température.

- Numéros atomiques : **H (1)** , **C (6)** , **O (8).**
- Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : **H (1)** , **C (12)** , **O (16).**
- Electronégativités dans l'échelle de Pauling : **H (2,2)** , **C (2,6)** , **O (3,4).**
- F (faraday) = 96500 C.mol^{-1}
- T(K) = T(°C)+273
- Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}
- Densité du méthanol liquide : **d = 0,79**

Dans une PAC, le comburant et le combustible sont fournis au fur et à mesure de leur consommation. La pile peut alors fonctionner indéfiniment pourvu que l'approvisionnement soit assuré.

Le comburant est du dioxygène.

Tournez la page S.V.P.

Le combustible est un aspect important de cette technologie. Actuellement trois axes sont développés :

- le dihydrogène
- les hydrocarbures : gaz naturel ou essence
- le méthanol dans les PAC appelées DMFC (Direct Methanol Fuel Cells)

I- Etude de la réaction dans les DMFC

On constitue une pile en solution aqueuse dans laquelle le méthanol (CH_3OH) liquide est dissous dans l'eau. Il est oxydé en dioxyde de carbone gazeux à l'une des électrodes, tandis que le dioxygène gazeux est réduit en eau à l'autre. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide phosphorique (H_3PO_4). Les électrodes (par exemple en platine) sont inattaquables.

1)

a) Faire un schéma de cette pile en justifiant la polarité des électrodes. Donner le nom des électrodes et le sens de circulation des électrons.

b) Donner une représentation conventionnelle de cette pile.

2) Lorsque la pile débite, écrire les demi-réactions se produisant à chaque électrode ainsi que la réaction d'oxydoréduction globale de fonctionnement.
Quel est le nom de cette réaction ?

3)

a) Ecrire la configuration électronique dans l'état fondamental de H, C et O.

b) En déduire les représentations de Lewis des molécules CO_2 et CH_3OH.

c) Calculer les nombres d'oxydation des éléments dans les deux molécules précédentes.

d) A l'aide des nombres d'oxydation, justifier que la réaction du 2) est bien une réaction d'oxydo-réduction.
Quel est l'élément oxydé ? Quel est l'élément réduit ?

4) Donner l'expression littérale du potentiel de chaque électrode dans des conditions quelconques.

5) On suppose que la pile fonctionne dans les conditions standard.

a) Exprimer la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard des couples.
La relation sera démontrée.

b) Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction.

c) En déduire la valeur de la force électromotrice $\Delta E°$ de la pile à 25°C sachant que l'enthalpie libre standard de combustion complète d'une mole de méthanol aqueux
$\Delta_r G° =$ **- 700 kJ.mol^{-1}** à 298K

d) La température moyenne réelle d'utilisation de la pile est environ 60°C.

i) Démontrer que $\frac{d\Delta E^\circ}{dT} = \frac{1}{zF}\Delta_r S^\circ$ avec z, nombre d'électrons échangés dans la réaction de la pile et F, le Faraday.

ii) En déduire la valeur de la force électromotrice de la pile à 60°C. Conclure.

6) La pile débite un courant de **50mA** pendant **2 heures** ; quelle masse de méthanol a été consommée ?
A quel volume de méthanol liquide cela correspond-il ? Conclure.

7) Un des problèmes techniques actuels est l'oxydation incomplète du méthanol en acide méthanoïque (HCOOH). Ecrire cette demi-réaction d'oxydoréduction.
Comment modifie-t-elle la quantité d'électricité produite par une quantité donnée de méthanol consommé ?

8) Un second problème est la perméation (= passage) du méthanol à travers la membrane qui sépare les deux compartiments de la pile.
En quoi cette perméation est-elle gênante ?

II- Utilisation du gaz naturel comme combustible

Le méthane (CH_4) peut lui aussi être utilisé comme combustible primaire dans les PAC. L'obtention d'un bon rendement nécessite au préalable la transformation du méthane en dihydrogène, combustible secondaire qui intervient dans la réaction d'oxydoréduction. Cette transformation a lieu dans un réformeur, réacteur qui vient se mettre en amont de la PAC. *(Une telle installation est actuellement utilisée à New York en cas de demande accrue en électricité).*

La production du dihydrogène a lieu par la réaction dite de réformage à la vapeur dont l'enthalpie standard vaut **205,7** kJ.mol^{-1} à 298K :

$$\mathbf{CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3H_2(g)}$$

1)
- **a)** Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298K ; que déduire de sa valeur ?
- **b)** Calculer l'entropie standard de la réaction à 298K ; que déduire de son signe ?
- **c)** Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 298 K. Conclure.

2) Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur la synthèse du dihydrogène ? On fera une prévision qualitative. Comment varie le rendement de la réaction ?

3) Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur la synthèse du dihydrogène ? On fera une prévision qualitative. Comment varie le rendement de la réaction ?

4) La réaction est réalisée sous 1 bar à T=1073 K en présence d'un catalyseur à base de nickel.
- **a)** Justifier ce choix de température et de pression.
- **b)** La constante d'équilibre vaut alors **K = 16**. On part d'un mélange équimolaire en méthane et en eau.
  - i) Exprimer les pressions partielles à l'équilibre PH_2, PH_2O, PCH_4 en fonction de PCO et de la pression totale.
  - ii) Calculer ces pressions partielles.
  - iii) Donner une expression littérale du rendement en dihydrogène en fonction de PH_2 et de la pression totale. Calculer ce rendement.

5) Le comburant étant toujours le dioxygène, écrire la réaction qui a lieu dans la PAC.

Tournez la page S.V.P.

PARTIE C - Les oxydes de carbone en pyrométallurgie

Données :

- **Le document réponse (figure I, diagramme d'Ellingham des oxydes rapporté à une mole de dioxygène) est à rendre avec la copie.**
- constante des gaz parfaits : $R = 8{,}31 J.mol^{-1}.K^{-1}$
- $T(K) = T(°C)+273$
- Composition molaire approchée de l'air : O_2 (20%), N_2(80%)

A 25°C	**Cu(s)**	**CuO(s)**	**O_2 (g)**
S°m ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	**33,2**	**42,6**	**205**
Δ_f**H°** ($kJ.mol^{-1}$)		**-157,3**	
Tfusion (°C)	**1083**	**1326**	

$\Delta_f H°$ enthalpie standard de formation du corps pur et S°m entropie molaire standard du corps pur.

I- Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes

1) Rappeler ce qu'est un diagramme d'Ellingham.
Quelle est l'approximation faite dans ce diagramme ?

2) En raisonnant sur leur pente, attribuer aux segments de droite 1, 2, 3 de la figure I les couples suivants : CO(g)/C(s) ; CO_2(g)/C(s) ; CO_2(g)/CO(g).

3) Etablir le diagramme d'Ellingham du carbone et ses oxydes en ne gardant que les segments de droite ayant physiquement un sens. Surligner ces segments de droite sur la figure I.
Dans chacun des trois domaines du plan ainsi délimités, quelle est l'espèce majoritaire ou existante ?

II- Utilisation du diagramme d'Ellingham

1) Tracer sur la figure I, le diagramme d'Ellingham du couple CuO(s)/Cu(s) dans l'intervalle de température [300K-1300K].

2) Montrer qu'à température ambiante (20°C) sous 1 bar, le cuivre s'oxyde à l'air.

3) Parfois, en chauffant, à partir d'une certaine température, la couche d'oxyde disparaît.
Expliquer pourquoi.
Est-ce le cas pour le cuivre dans l'intervalle de température considéré soit, [300K-1300K] ?

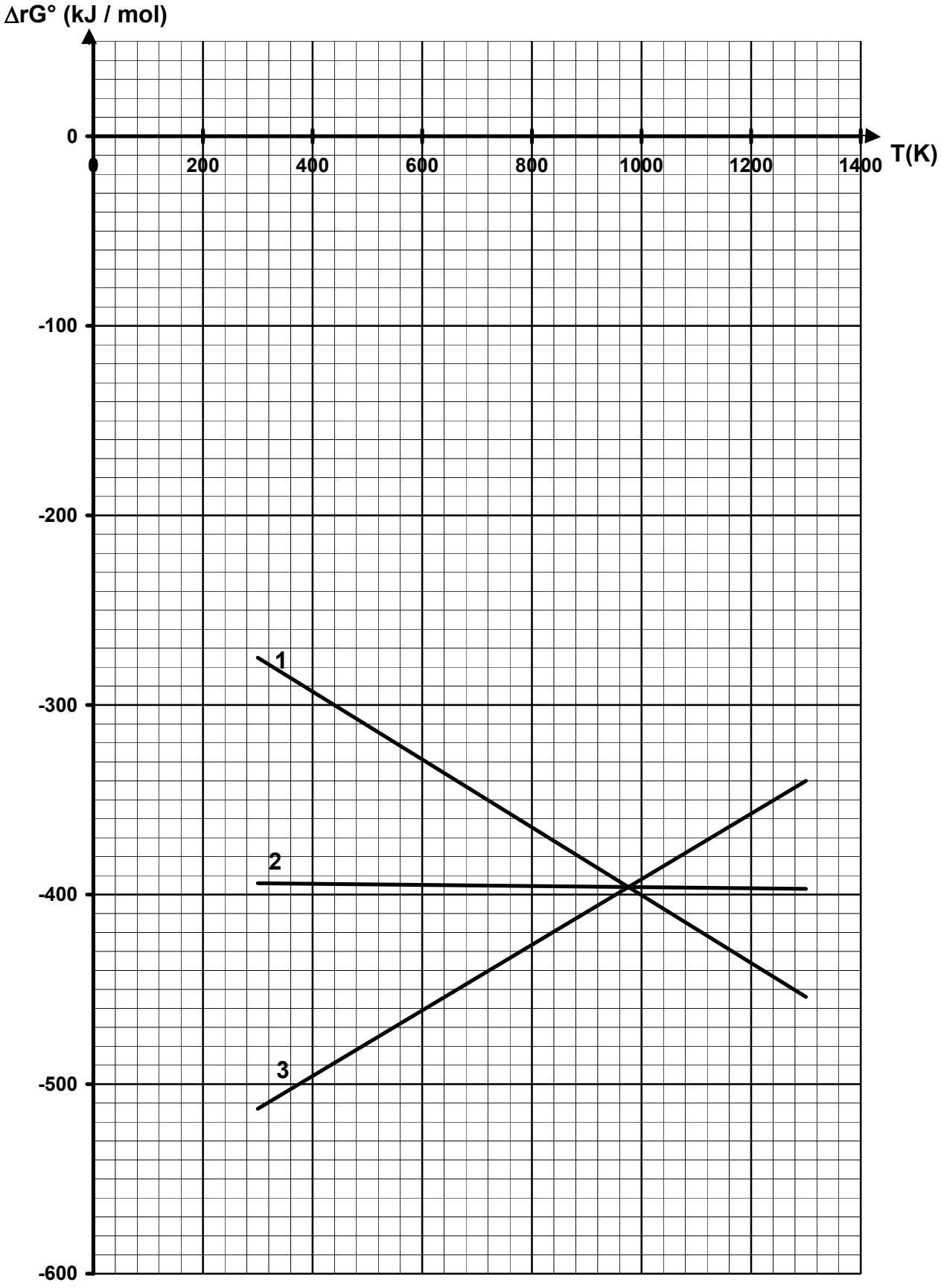
4) Le cuivre semble être le premier métal qui ait été produit à partir de son minerai, vraisemblablement dès le sixième millénaire avant JC au Moyen-Orient.

a) Déterminer en fonction de la valeur de la température atteinte, les produits obtenus lorsqu'on chauffe de l'oxyde de cuivre(II), CuO en présence de carbone.

b) Que se passe-t-il si on refroidit jusqu'à 500K les produits obtenus dans les conditions précédentes ?

Fin de l'énoncé

FIGURE I : Diagramme d'Ellingham des oxydes (rapporté à 1 mole de O_2)



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

- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

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