Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2011, filière TSI

Chimie

Durée : 3 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : pollution atmosphérique et pluies acides
- Partie B : pile à combustible à dihydrogène
- Partie C : production du dihydrogène par vaporeformage du méthane
- Partie D : le problème du stockage

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/tsi/2011/chimie

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

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE TSI

CHIMIE

Durée : 3 heures

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

Les calculatrices sont autorisées

Instructions générales :

Les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Toute application numérique ne comportant pas d'unité ne donnera pas lieu à attribution de points.

Les diverses parties sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat. Il prendra toutefois soin de bien numéroter les questions.

A en solution aqueuse est noté $A_{(aq)}$, A en phase solide est noté $A_{(s)}$, A en phase gazeuse est noté $A_{(g)}$ et A en phase liquide est noté $A_{(l)}$.

Le sujet comporte 1 document réponse recto-verso qui est à rendre avec la copie.

Le dihydrogène : un carburant vert

L'hydrogène est considéré comme le vecteur d'énergie de demain. L'atome d'hydrogène, associé à l'atome d'oxygène, sous forme d'eau, est très abondant sur Terre et sa molécule, H_2, est 2,5 fois plus énergétique que le gaz naturel. Il n'est ni polluant, ni toxique ; sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau au contraire du gaz naturel ou du pétrole dont la combustion génère aussi du dioxyde de carbone.
Le dihydrogène est le combustible idéal des piles à combustible, le moyen le plus efficace pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique.
Après avoir évoqué les effets indésirables dus à l'acidité du dioxyde de carbone, nous nous intéresserons à l'utilisation du dihydrogène en tant que carburant des piles à combustibles.
Nous évoquerons ensuite la méthode de production la plus utilisée, puis nous aborderons enfin le problème de son stockage.

Données

Constantes :

- Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits ; constante des gaz parfaits R = 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$
- RTln10/F = 0,060 V à 298 K et RTln10/F = 0,066 V à 333 K
- T(K) = t(°C) + 273
- 1 F = 96 500 $C.mol^{-1}$
- 1 bar = 10^5 Pa

Atomistique :

- Masse molaire atomique de l'isotope $^{12}_{6}C$: 12,00000 $g.mol^{-1}$
- Masse molaire atomique de l'isotope $^{13}_{6}C$: 13,00000 $g.mol^{-1}$
- Masse molaire atomique de l'hydrogène : 1 $g.mol^{-1}$
- Masse molaire atomique du titane : 48 $g.mol^{-1}$
- Masse molaire atomique du fer : 56 $g.mol^{-1}$
- Numéro atomique de l'hydrogène : 1
- Numéro atomique de l'oxygène : 8

Solutions aqueuses ; données à 298 K :

- L'équilibre $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$ a pour constante $\mathbf{K° = 3{,}37 \cdot 10^{-2}}$
- Constantes d'acidité Ka : $CO_{2(aq)}+H_2O/\ HCO_3^-$: $\mathbf{pKa_1} = 6{,}4$; $HCO_3^-\ /\ CO_3^{2-}$: $\mathbf{pKa_2} = 10{,}3$
- Produit ionique de l'eau Ke : **pKe = 14**
- Produits de solubilité Ks : $\mathbf{Ca(OH)_{2(s)}}$ **: pKs = 5,2 ;**
- Potentiels standard à pH = 0 : $\mathbf{E°(H^+_{(aq)}/H_{2(g)}) = 0\ V}$; $\mathbf{E°\ (O_{2(g)}/H_2O) = 1{,}23\ V}$

Thermodynamique

	$H_{2(g)}$	$O_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$H_2O_{(l)}$	$CH_{4(g)}$	$CO_{(g)}$	$TiO_{2(s)}$	$Ti_{(s)}$
$\Delta_fH°$ en $kJ.mol^{-1}$	0	0	- 242	-286	- 74	- 110	- 900	0
$S°_m$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	131	205	189		186	198	50	30
$C°_{p,m}$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	29		34		35	29		

Les enthalpies standard de formation $\Delta_fH°$, les entropies molaires standard $S°_m$ ainsi que les capacités thermiques molaires standard à pression constante $C°_{p,m}$ sont supposées indépendantes de la température.

Partie A : La pollution atmosphérique : étude des pluies acides

A-1- Etude d'atomes et de molécules intervenant dans l'acidité des pluies

Structure atomique et isotopie

A-1-1- Le carbone, à l'état naturel, est constitué principalement par les isotopes $^{12}_{6}C$ et $^{13}_{6}C$.

a- Que signifient l'indice 6 et l'exposant 13 relatifs à l'isotope $^{13}_{6}C$?
b- Combien de neutrons le noyau de l'isotope $^{13}_{6}C$ contient-il ?

A-1-2- En ne considérant que les deux isotopes $^{12}_{6}C$ et $^{13}_{6}C$, déduire de la masse molaire atomique du carbone à l'état naturel (12,01115 $g.mol^{-1}$) sa fraction molaire en isotope $^{13}_{6}C$.

Structure moléculaire

A-1-3- Proposer une représentation de Lewis possible pour la molécule CO_2 et les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} sachant que l'atome de carbone est au centre de chaque édifice.

A-2- Le caractère acide de CO_2

L'eau de pluie est naturellement acide : en effet, le dioxyde de carbone présent dans l'air se dissout dans l'eau pour former « l'acide carbonique » H_2CO_3, que nous noterons $CO_{2(aq)} + H_2O$, et donne lieu à des équilibres acido-basiques. Nous allons calculer le pH d'une eau de pluie.
La teneur en CO_2 de l'air, naturellement de 0,03 %, varie avec la température, la pression et le milieu (agglomération, industries, ...) et peut atteindre 0,10 %.

On considère de l'eau de pluie en équilibre avec le $CO_{2(g)}$ de l'atmosphère, à 298 K, la pression totale étant de 1 bar et la pression partielle de $CO_{2(g)}$ étant $P(CO_2) = 35.10^{-5}$ bar (soit une teneur en CO_2 de 0,035 %). Calculer à 298 K :

a- La concentration en $CO_{2(aq)}$ dans l'eau de pluie.
b- Le pH de l'eau de pluie, en considérant que le dioxyde de carbone est le seul responsable de la valeur que prend le pH de l'eau de pluie.
Pour ce calcul, on pourra émettre l'hypothèse que l'on peut n'envisager que la première acidité de $CO_{2(aq)}$ puis on vérifiera, rapidement, cette hypothèse.
c- Comment évolue qualitativement ce pH lorsque la teneur en $CO_{2(g)}$ de l'atmosphère atteint 0,10 % ?
d- Citer une autre espèce chimique responsable des « pluies acides ».

A-3- Le rôle du CO_2 dans la dégradation des ouvrages en béton armé

L'un des problèmes causés par un taux de CO_2 accru dans l'atmosphère est la dégradation accélérée des ouvrages en béton armé. Le CO_2 intervient en effet dans cette dégradation via la carbonatation qu'il induit.

A-3-1- Le béton : un milieu très fortement basique

La prise du ciment pour fabriquer du béton s'effectue lorsque l'on verse de l'eau sur un mélange composé de poudre de ciment et de charge (sable et granulat).

Elle consiste en un durcissement conduisant, à partir du silicate tricalcique (Ca_3SiO_5) du ciment, à la formation de deux espèces chimiques : le silicate tricalcique hydraté ($Ca_3Si_2O_7$, $3H_2O$) et l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$.

C'est l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$ qui confère au béton son caractère basique.

L'ordre de grandeur du pH dans le béton est donné par le pH d'une solution aqueuse saturée en $Ca(OH)_{2(s)}$.

a- Ecrire la réaction de dissolution de $Ca(OH)_{2(s)}$ dans l'eau pure.
b- Exprimer la concentration de chacun des ions présents en fonction de la solubilité de $Ca(OH)_{2(s)}$. Calculer cette solubilité.
c- Calculer le pH de la solution saturée.

A-3-2- La carbonatation du béton

Dans certains cas, le pH du béton descend en dessous de 8 suite à sa carbonatation. La pollution urbaine liée à l'humidité entraîne la dissolution du CO_2 atmosphérique dans l'eau à l'intérieur du béton et conduit à une réaction avec l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$.
Le produit qui en résulte est le carbonate de calcium ($CaCO_{3(s)}$).

Ecrire l'équation-bilan de la réaction de carbonatation.

La principale conséquence de la carbonatation est l'amorce d'un phénomène de corrosion des armatures du béton armé.

A-3-3- Oxydation du 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 - document réponse N°1 - le diagramme potentiel-pH de l'élément fer établi en tenant compte des espèces : $Fe_{(s)}$, $Fe^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}$ et des deux oxydes $Fe_2O_{3(s)}$ et $Fe_3O_{4(s)}$. La somme des concentrations des espèces dissoutes est prise égale à 10^{-6} mol.L^{-1}.

a- Déterminer les degrés d'oxydation du fer dans les espèces Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Fe_2O_3, Fe_3O_4 (on ne s'inquiètera pas d'un éventuel nombre fractionnaire).
b- Identifier parmi les espèces précédentes de l'élément fer celle qui prédomine ou existe dans les différentes zones du diagramme. Justifier sans calcul. On justifiera notamment les positions des oxydes et des ions.
c- Quels sont les couples rédox de l'eau ? Ecrire leurs demi-équations électroniques. Etablir les expressions des potentiels de frontière $E_f = f(pH)$ pour les couples de l'eau à 298 K. Les pressions partielles des gaz seront prises égales à 1 bar.
d- Tracer - sur le document réponse N°1 - les droites $E_f = f(pH)$ relatives aux couples de l'eau en précisant les zones de prédominance ou d'existence des espèces.

Lorsqu'un oxyde recouvre le métal, il forme à sa surface une couche imperméable protectrice. Le métal ne peut alors plus être oxydé ; on dit qu'il est passivé.

e- Quel composé solide se forme sur du fer à pH = 13 au contact d'une eau saturée en dioxygène dissous ? Ecrire la réaction traduisant la formation de ce composé. Que penser alors de l'oxydation du fer dans le béton armé ?
f- Si le pH du béton descend en dessous de pH = 9, il se forme alors de façon prépondérante l'hydroxyde $Fe(OH)_{3(s)}$ (non représenté sur le diagramme). Celui-ci a un volume molaire beaucoup plus important que les autres oxydes. Expliquer le phénomène physique susceptible d'avoir lieu et conclure sur le rôle du dioxyde de carbone dans la dégradation des ouvrages en béton.

Partie B : H_2 : un carburant propre ; Etude d'une pile à combustible

L'une des technologies permettant la production d'énergie, tout en limitant celle des gaz indésirables, est la pile à combustible. Nous étudierons ici une pile à combustible à membrane échangeuse d'ions H_3O^+ (noté aussi H^+_{aq}) dans laquelle le carburant utilisé est le dihydrogène.

B-1- Etude de la réaction dans une cellule

Une cellule de pile se compose de deux électrodes entre lesquelles est disposée une membrane électrolyte polymère. La température de fonctionnement est comprise entre 60 et 90 °C, afin que la membrane conserve ses capacités de rétention d'eau.

Les électrodes sont constituées de très petites particules de platine (2 à 3 nm) supportées par des poudres de carbone.

B-1-1 Modélisation simplifiée

Par soucis de simplification, nous symboliserons la pile par le schéma suivant :

(-) $Pt_{(s)}$ | $H_{2(g)}$ | $H^+_{(aq)}$ | | $H^+_{(aq)}$ | $O_{2(g)}$ | $Pt_{(s)}$ (+)

a- Ecrire le bilan des échanges électroniques se produisant :
   - à l'anode,
   - à la cathode.

b- En déduire l'équation-bilan de la réaction de fonctionnement de la pile étudiée.

c- Calculer la force électromotrice de cette pile si la température est maintenue à 333 K et les pressions en $H_{2(g)}$ et $O_{2(g)}$ à 1 bar (on prendra RTln10/F = 0,066 V à 333 K et on considèrera que les potentiels standard conservent les mêmes valeurs qu'à 298 K).

d- Préciser le rôle de la membrane électrolyte polymère ; pourquoi est-il nécessaire qu'elle conserve ses capacités de rétention d'eau ?

B-1-2 Etude des échanges thermiques

a- Calculer l'enthalpie standard correspondant à la réaction de fonctionnement de la pile.

b- La transformation étant monobare, calculer la quantité de chaleur que la pile doit échanger avec le thermostat pour maintenir la température constante quand une mole d'eau a été produite par la pile.

c- Quel serait le sens de variation de la température si la pile évoluait de façon adiabatique ?

d- Que pouvez-vous en conclure quant aux difficultés technologiques inhérentes ?

B-2- Association des cellules en série

Lorsque la pile débite une densité de courant de 0,5 A/cm^2, la tension aux bornes d'une cellule est d'environ 0,7 V. (Ne vous inquiétez pas de l'écart à la valeur calculée à la question B-1-1)

B-2-1 Quel est le nombre minimal de cellules, d'une surface efficace de 250 cm^2, à associer en série pour obtenir une puissance de 75 kW nécessaire au fonctionnement d'un moteur électrique ?

B-2-2 Cette association fonctionne pendant 1 h. Quelle masse de dihydrogène a été consommée ?

Partie C : La production de H_2 par reformage externe du méthane

Le reformage du méthane à la vapeur d'eau (vaporeformage) sur catalyseur au nickel est la réaction la plus appropriée à la production de dihydrogène.

A l'entrée de l'unité de traitement, le mélange gazeux renferme 75 % d'eau et 25 % de méthane.

Ce mélange est porté à 1273 K sous pression constante puis injecté au niveau du catalyseur. Il se produit alors la réaction de vaporeformage du méthane :

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \qquad (1)$$

C-1- Calcul des grandeurs thermodynamiques

C-1-1 Exprimer puis calculer à 298 K :

a- L'enthalpie standard de réaction,
b- L'entropie standard de réaction,
c- Commenter le signe de ces 2 grandeurs.

C-1-2 Exprimer puis calculer à 1273 K :

a- L'enthalpie standard de réaction,
b- L'entropie standard de réaction.

C-1-3

a- Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta rG_1°(T)$,
b- Calculer sa valeur à 1273 K.

C-1-4

a- $K°_1$ désignant la constante d'équilibre, donner son expression en fonction de $\Delta rG°_1$ (T),
b- Calculer sa valeur à 1273 K. Commenter.

On continuera l'étude en prenant $K°_1 = 3{,}27.10^4$.

C-2- Etude de l'équilibre

C-2-1 Influence de la température et de la pression

a- Quelle est l'influence d'une élévation de température, à pression constante, sur la conversion du méthane ? Justifier la réponse.
b- Quelle est l'influence d'une élévation de pression, à température constante, sur la conversion du méthane ? Justifier la réponse.
c- Les conditions opératoires choisies pour le reformage sont une température de 1273 K et une pression de 5 bar. Commenter.

C-2-2 Composition à la sortie du reformeur

Le mélange de départ est composé de 75 % de vapeur d'eau et 25 % de méthane (pourcentages molaires). Le reformage s'effectue à une température de 1273 K et sous une pression totale P constante égale à 5 bar.

a- Exprimer $K°_1$ en fonction des pressions partielles des différents gaz puis en fonction des nombres de moles et de la pression totale.
b- En faisant l'hypothèse que **la conversion du méthane est quasi-totale,** déterminer la composition du mélange gazeux à la sortie du reformeur. Exprimer cette composition en pourcentages molaires.
c- Pourquoi est-on parti d'un mélange enrichi en eau ?

Partie D : Le problème du stockage

D-1- Différentes techniques de stockage

Le stockage reste pour l'instant au centre des problèmes que pose l'utilisation du dihydrogène à bord d'un véhicule.
Les constructeurs demandent en effet une autonomie de 500 km environ ; compte-tenu du pouvoir calorifique du dihydrogène **il est nécessaire d'en stocker 5 kg.**
Nous allons tenter de comparer différentes formes de stockage.

D-1-1 Stockage sous forme comprimée

Le stockage du dihydrogène gazeux sous forme comprimée se fait sous une pression de 350 bar à une température de 298 K dans un réservoir composite.
a- Calculer le volume de réservoir nécessaire aux 500 km d'autonomie en considérant qu'il est égal au volume occupé par le dihydrogène gazeux.
b- Calculer la masse du réservoir en considérant sa masse volumique égale à 400 $kg.m^{-3}$.

D-1-2 Stockage cryogénique

Le stockage sous forme liquide se fait à une température de 20 K (-253 °C) sous une pression de 10 bar. Le réservoir utilisé a la même masse volumique que précédemment. Dans ces conditions, la masse volumique du dihydrogène liquide est $\rho(H_{2(l)}) = 70,8\ kg.m^{-3}$.
a- Calculer le volume de réservoir nécessaire aux 500 km d'autonomie en considérant qu'il est égal au volume occupé par le dihydrogène liquide.
b- Calculer sa masse.

D-1-3 Stockage sous forme d'hydrure

On peut aussi envisager de stocker le dihydrogène à l'état condensé sous forme d'hydrure. Le dihydrogène est alors absorbé par le substrat.
Nous prendrons ici l'exemple de l'absorption du dihydrogène par l'alliage FeTi selon la réaction :
$FeTi_{(s)} + n/2\ H_{2(g)} \rightarrow FeTiH_{n(s)}$

L'alliage FeTi a une maille cubique simple avec un atome de titane à chaque sommet du cube et un atome de fer au centre du cube. Les atomes d'hydrogène viennent se loger au centre de chaque face.

a- Représenter la maille ainsi décrite.
b- Dénombrer le nombre d'atomes de chaque espèce à l'intérieur de la maille.
c- En déduire la formule de l'hydrure lorsqu'un atome d'hydrogène occupe le centre de chaque face.

En réalité la formule de l'hydrure est $FeTiH_{1,9}$.

d- Quelle masse d'alliage doit-on utiliser pour stocker les 5 kg de dihydrogène nécessaires aux 500 km d'autonomie ?
e- La masse volumique de l'alliage FeTi est égale à 6530 $kg.m^{-3}$. Calculer le volume de réservoir nécessaire aux 500 km d'autonomie.

D-1-4 Comparer les différents modes de stockage.

D-2- Obtention du composé intermétallique TiFe

L'obtention de ce composé se fait par broyage mécanique des poudres de titane et de fer. Nous allons dans cette dernière partie nous intéresser à une méthode d'obtention du titane.
Le titane se trouve à l'état naturel sous forme d'oxyde de titane TiO_2 qu'il convient alors de réduire.

D-2-1 Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes

Le diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes, rapporté à une mole de O_2, est fourni sur le document réponse N°2, à rendre avec la copie.

Ce diagramme représente l'enthalpie libre standard de formation des oxydes pour **une mole** de dioxygène en fonction de la température.

a- Écrire les équations des réactions pour les couples suivants : $CO_{(g)}/C_{(s)}$; $CO_{2(g)}/C_{(s)}$; $CO_{2(g)}/CO_{(g)}$. Les réactions seront écrites dans le sens de l'oxydation et ramenées à la consommation d'une mole de dioxygène.
b- En raisonnant sur leur pente, attribuer aux segments de droite 1, 2, 3 de la figure du document réponse N°2 les couples précédents.
c- Compléter le diagramme en y indiquant l'espèce majoritaire ou existante dans chacun des trois domaines du plan.

D-2-2 Réduction de l'oxyde de titane

a- Ecrire la réaction d'oxydation du titane $Ti_{(s)}$ en dioxyde de titane $TiO_{2(s)}$, ramenée à une mole de dioxygène. Exprimer l'enthalpie libre standard de cette réaction en fonction de la température.
b- Tracer, sur le document réponse N°2, la droite d'Ellingham du couple $TiO_{2(s)}/Ti_{(s)}$ dans l'intervalle de température 300-2500 K. On considèrera que le titane reste solide sur toute cette plage de température. Compléter le diagramme en y indiquant les domaines d'existence respectifs de l'oxyde et du métal.
c- Ecrire les 2 réactions envisageables pour la réduction de TiO_2 par le carbone.
d- Indiquer, en vous aidant du diagramme précédemment établi, le domaine de température dans lequel l'une d'elles – à préciser – est thermodynamiquement envisageable.

Dans la réalité, le carbone empoisonne le titane en formant avec lui des carbures. Une autre méthode de synthèse est donc utilisée.

Fin de l'énoncé

DANS CE CADRE

Académie : Session : Modèle EN.

Examen ou Concours Série* :

Spécialité/option : Repère de l'épreuve :

Épreuve/sous-épreuve :

NOM :

(en majuscules, suivi s'il y a lieu, du nom d'épouse)

Prénoms : N° du candidat

Né(e) le :

(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou la liste d'appel)

NE RIEN ÉCRIRE

Examen ou concours : Concours Communs Polytechniques Série* :

Spécialité/option : FILIERE TSI

Repère de l'épreuve : CHIMIE

Épreuve/sous-épreuve :

(Préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)

Numérotez chaque page (dans le cadre en bas de la page) et placez les feuilles intercalaires dans le bon sens

Note : /20

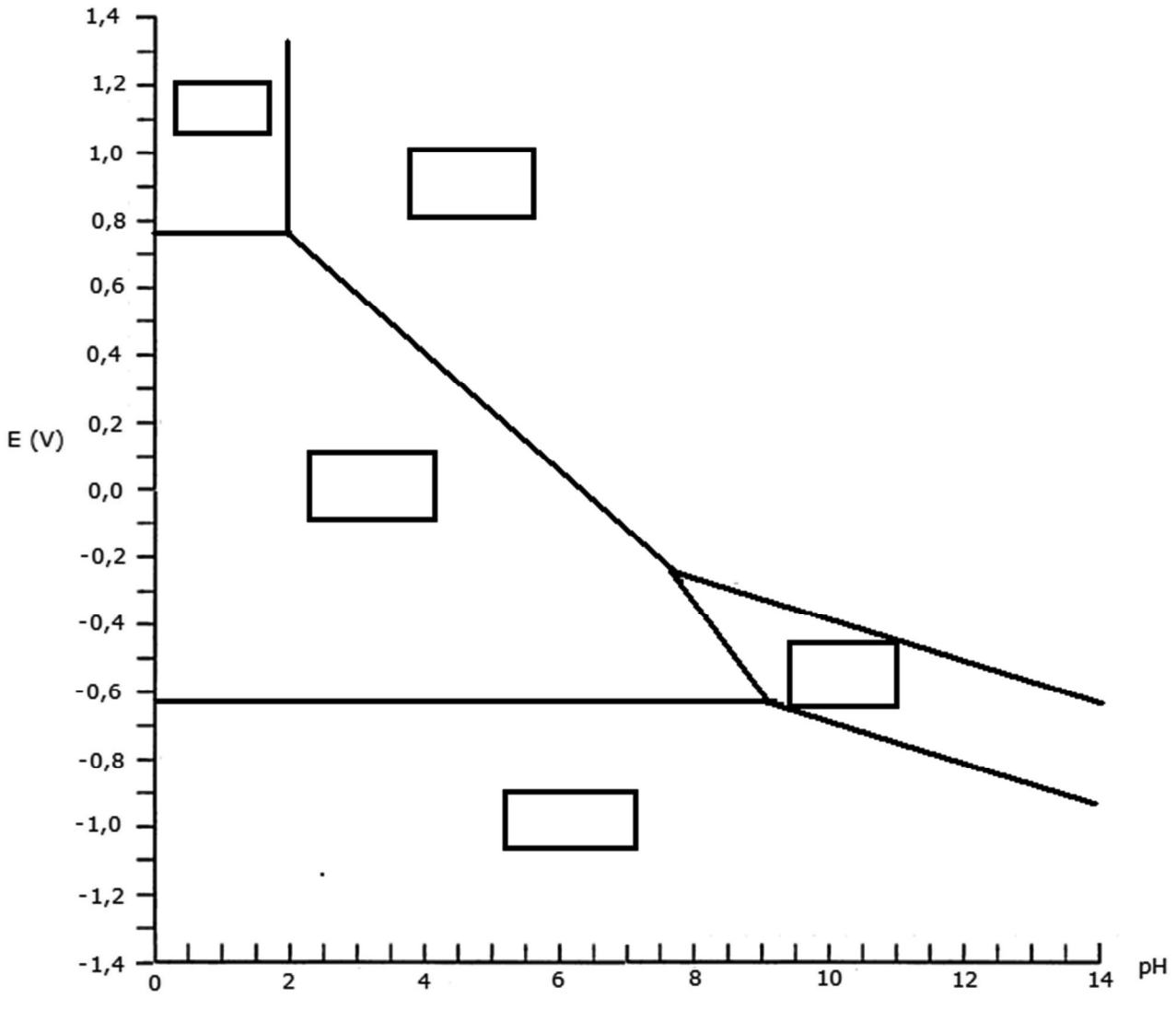
Appréciation du correcteur (uniquement s'il s'agit d'un examen) :

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

TSICH07

Document réponse N°1

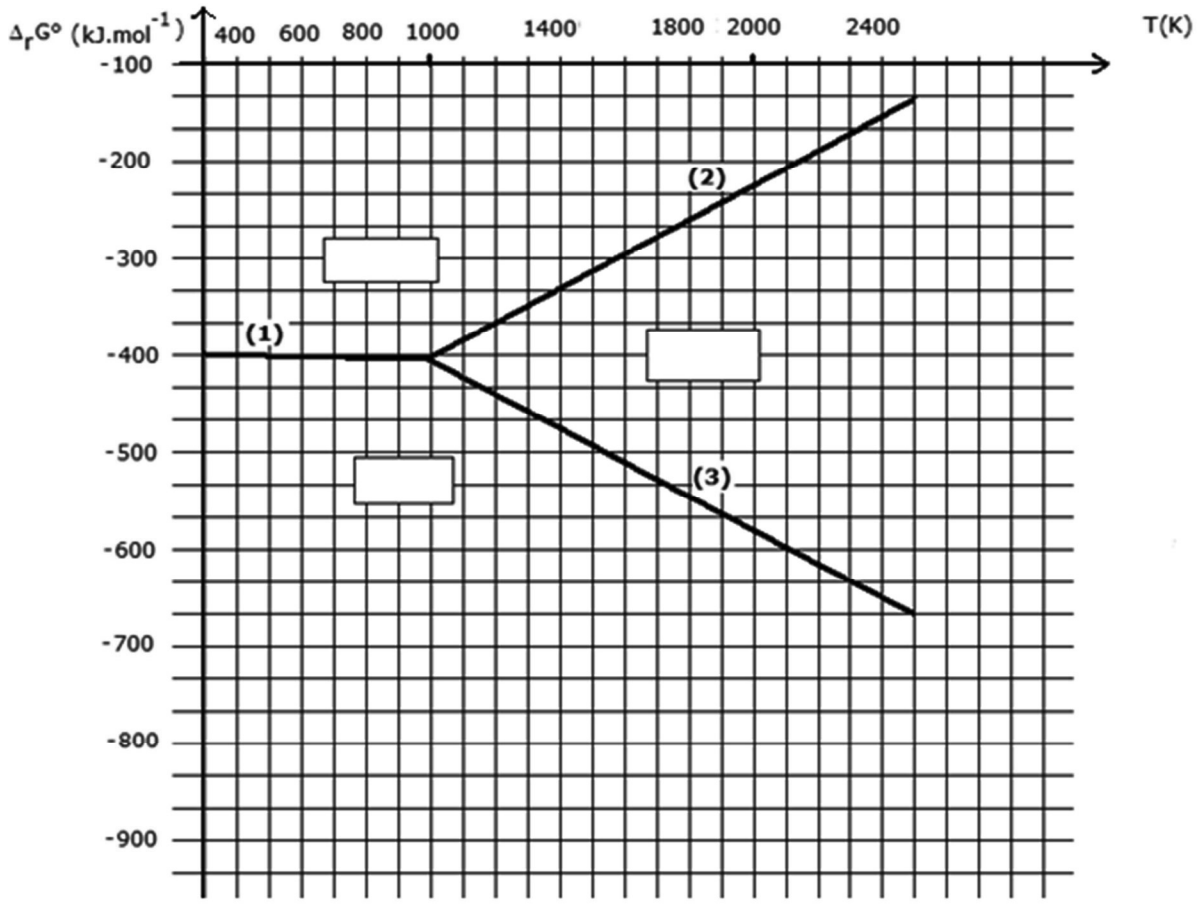
Diagramme E-pH de l'élément fer à 298 K , concentration de tracé : 10^{-6} mol.L^{-1}



NE RIEN ÉCRIRE DANS LA PARTIE BARRÉE

Document réponse N°2

Diagramme d'Ellingham du carbone et de ses oxydes rapporté à une 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
- Diagrammes potentiel-pH et corrosion humide (TSI2)
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- 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