Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2017, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : étude structurale
- Partie 2 : calcination du calcaire
- Partie 3.1 : élaboration du ciment
- Partie 3.2 : quelques propriétés du ciment hydraté
- Partie 4 : élaboration du plâtre

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/mp/2017/chimie

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

المملكة المغربية

ROYAUME DU MAROC

Ministère de l'Education Nationale, de la Formation Professionnelle, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Présidence du Concours National Commun

Institut National de Statistique et d'Economie Appliquée

INSEA

CONCOURS NATIONAL COMMUN

d'admission aux Etablissements de Formation d'Ingénieurs et Etablissements Assimilés

Session **2017**

EPREUVE DE CHIMIE

Filière **MP**

Durée **2** heures

Cette épreuve comporte **5 pages** au format A4, en plus de cette page de garde
L'usage de la calculatrice est **autorisé**

QUELQUES MATÉRIAUX UTILISÉS DANS LE GÉNIE CIVIL

On se propose d´aborder des aspects chimiques relatifs à certains matériaux utilisés en génie civil, il s'agit par exemple du ciment, du plâtre, du fer, etc. En particulier, le ciment est un matériau stratégique au point que le béton, qui en dérive, est le 2ème produit consommé après l'eau à travers le Monde. Le ciment est élaboré à une température voisine de 1450 ° C, il résulte de combinaisons entre la chaux, la silice, l'alumine et l'oxyde ferrique ; ces oxydes sont apportés par un mélange dosé formé de 80% de calcaire et de 20% d'argile.

Bien que les matières premières nécessaires à leur fabrication soient courantes à la surface de la Terre, leur élaboration introduit des contraintes écologiques, comme la pollution par le dioxyde de carbone notamment, et les contraintes énergétiques dues aux températures élevées et au transport.

Le problème comporte quatre parties **indépendantes** .
Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu´il est amené à prendre.

* **Données atomiques**

Élément ($_ZX$)	$_1H$	$_6C$	$_7N$	$_8O$	$_9F$	$_{12}Mg$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{20}Ca$	$_{28}Fe$
Masse molaire($g.mol^{-1}$)	1	12	14	16	19	24	28	31	32	40	56

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.10^{23}$.

***Données thermodynamiques à** $T_0 = 298K$
P°=1 bar=$10^5 Pa$.
Constante des gaz parfaits : R=8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.
Composition de l'air : dioxygène 20% et diazote 80%.

Extrait de tables de grandeurs thermodynamiques

Corps	C_s	$N_{2,g}$	$O_{2,g}$	H_2O_g	$CO_{2,g}$	CaO_s	$CaCO_{3,s}$	$CaSO_4$	plâtre	gypse	CH_4
$\Delta_f H^\circ(kJ.mol^{-1})$	0	0	0	-241,8	-393,5	-635,1	-1206	-1425	-1577	-2023	-74
$S^\circ(J.K^{-1}.mol^{-1})$	5,69	191,5	205	189	213,7	38,1	92,9	108,4	130,0	194,0	186
$C_p^\circ(J.K^{-1}.mol^{-1})$	8,60	29,1	29,4	33,6	37,1	42,8	81,9	100,2	120,0	186,0	35,7

Les capacités calorifiques molaires standards C_p° sont supposées indépendantes de la température.
Enthalpie standard de formation en $kJ.mol^{-1}$: $Si0_{2,s} : -910$; $Ca_3SiO_{5,s} : -2930$.

***Données de chimie des solutions aqueuses à** $T_0 = 298K$
Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
Le dioxyde de carbone dissous dans l 'eau est un diacide faible : $pK_{a1} = 6,4$et $pK_{a2} = 10,3$.
Produit de solubilité : $K_{s1}(Ca(OH)_{2,s}) = 10^{-5,3}$; $K_{s2}(CaCO_{3,s}) = 10^{-8,4}$; $K_{s3}(Fe(OH)_{2,s}) = 10^{-15}$
Potentiel standard : $E^\circ(H_3O^+/H_{2,g}) = 0,00V$; $E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44V$.
Formule de Nernst donnant le potentiel E(ox/red) :

$Ox + n.e^- + \alpha.H_3O^+ \rightleftharpoons red + \beta H_2O : E(ox/red) = E^\circ(ox/red) + \frac{0,06}{n}.log_{10}\frac{a_{ox}.a_{H_3O^+}^{\alpha}}{a_{red}}$,
où a_X représente l'activité de la substance chimique X considérée.

1 Étude structurale

1.1. Généralités

1.1.1. Rappeler le principe de Pauli et la règle de Klechkowski permettant de déterminer la structure électronique d'un atome.

1.1.2. Donner la structure électronique des atomes de carbone, d'oxygène et de phosphore.

1.1.3. Donner la structure de Lewis et la géométrie prévue par la théorie de Gillespie pour le dioxyde de carbone, l'ion carbonate CO_3^{2-} et l'ion phosphate PO_4^{3-}.

1.1.4. Donner la structure électronique de l'atome du calcium ; nommer un élément de la famille du calcium.

1.2. Les silicates

1.2.1. Donner la structure électronique du silicium ; montrer qu'il appartient à la même famille que le carbone et comparer leur électronégativité. En particulier, la structure du silicium est du type diamant : les atomes occupent toutes les positions d'un réseau cubique à faces centrées ainsi que la moitié des sites tétraédriques ; on note par a le paramètre de maille.

1.2.2. La structure des silicates s'obtient à partir de la structure précédente en insérant un ion O^{2-} entre deux ions Si^{4+}. Dessiner le cube d'arête $\frac{a}{2}$ centré sur Si^{4+}. Quelle est la géométrie observée ?

1.2.3. Déterminer le nombre d'ions O^{2-} et Si^{4+} dans la maille (d'arête a), et indiquer la formule chimique du composé.

Les unités SiO_4^{4-} tétraédriques sont présentes dans les argiles sous forme de feuillets ; les silicates font aussi partie du ciment, comme par exemple le silicate bicalcique Ca_2SiO_4.

2 Calcination du calcaire

Le calcaire est formé principalement de carbonate de calcium $CaCO_{3,s}$. Sa calcination apporte l'oxyde de calcium et constitue l'une des étapes importantes dans l'élaboration du ciment ; sous l'action de la chaleur, il se décompose selon la réaction :

$$(1) : CaCO_{3,s} \rightleftharpoons CaO_s + CO_{2,g}$$

2.1. Déterminer d'après les données, à 298 K et P=1bar, les grandeurs standards : enthalpie de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ et entropie de réaction $\Delta_r S_1^\circ$. Commenter les signes de ces grandeurs.

2.2. Déterminer, à T=298 K et P=1bar, l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ$. La réaction est-elle possible à 298 K ? Justifier.

2.3. Avec quelle précision relative peut-on supposer $\Delta_r H_1^\circ(T)$ constante dans l'intervalle de températures $T_0 = 298 < T < T_1 = 1200K$? On déterminera $\varepsilon = 100.\dfrac{\Delta_r H_1^\circ(T_1) - \Delta_r H_1^\circ(T_0)}{\Delta_r H_1^\circ(T_0)}(\%)$. Dans la suite on travaillera avec cette hypothèse.

2.4. Calculer la variance de ce système réactionnel. Si la pression totale P_t est imposée, peut-on envisager l'existence d'un équilibre du système à toute température ? Expliquer.

2.5. Déterminer l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G_1^\circ(T)$.

2.6. Déterminer la température d'inversion $T_{i,1}$. Dans quel intervalle de température faut-il se placer pour obtenir la chaux (CaO) à partir du carbonate de calcium ?

2.7. En réalité le calcaire étudié est supposé formé de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium $MgCO_{3,s}$, avec les pourcentages respectifs x% et y%. Une analyse élémentaire (par fluorescence X) a donné la composition massique élémentaire en Ca : 38,1% et en Mg : 1,35%.

2.7.1. Déterminer x et y les pourcentages des deux carbonates de calcium et de magnésium.

Dans l'approximation d'Ellingham, on donne l'enthalpie libre standard de l'équilibre :

$$(2) : MgCO_{3,s} \rightleftharpoons MgO_s + CO_{2,g} : \Delta_r G_2^\circ(T) = 118 - 0,175.T(kJ.mol^{-1})$$

Sous 1bar, on fait une analyse thermique qui consiste à chauffer une masse de 100 mg de ce calcaire (mélange) et de suivre les variations de la masse du solide $m(T)$ pour : $298 < T < 1200K$.

2.7.2. Commenter et exploiter le graphe $m(T)$ (figure 1) pour estimer les % x et y.

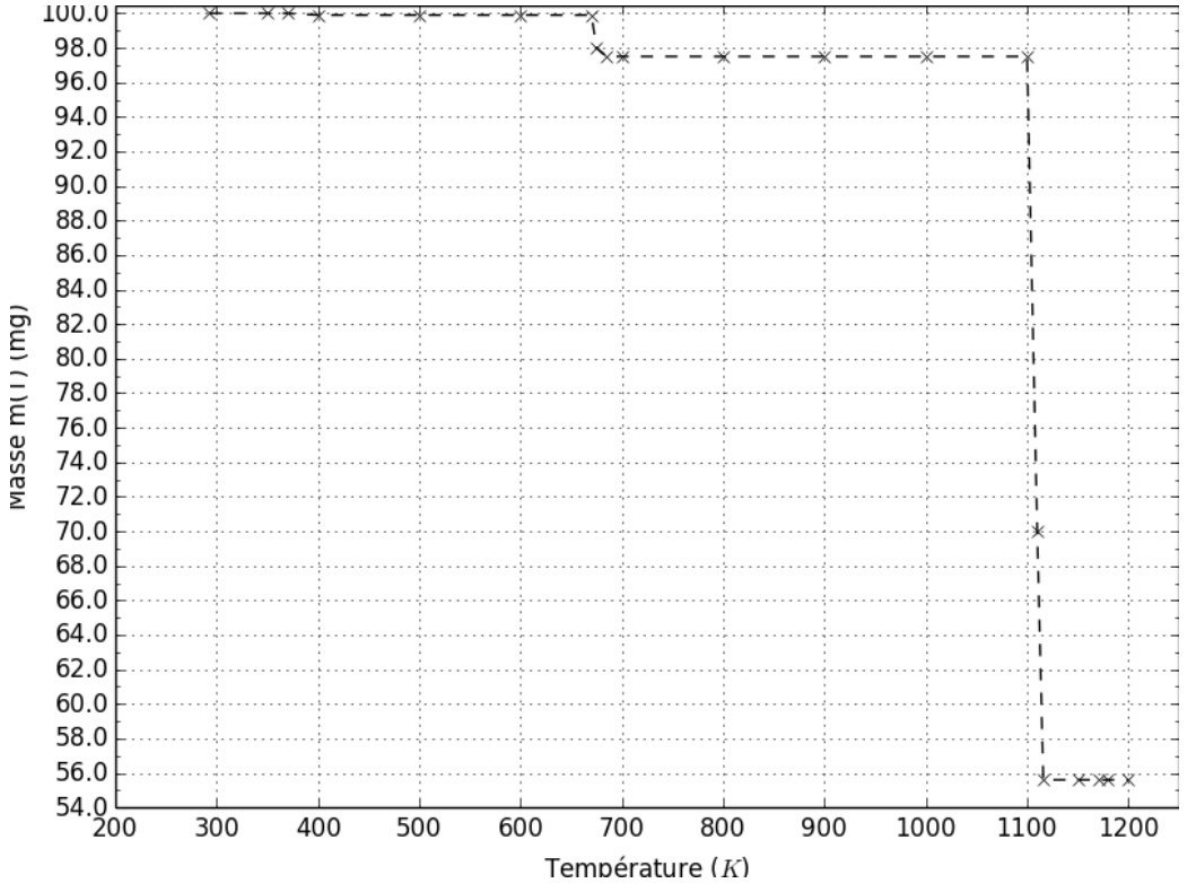


Figure 1 – Évolution de la masse du solide avec la température

3 Autour du ciment Portland

3.1. Élaboration du ciment

Le ciment est élaboré en partant de 80% de calcaire et 20% d'argile. Ces deux matières sont mélangées et infiniment broyées, puis chauffées dans un four à 1700 K. Les différents oxydes apportés par ces matières premières réagissent entre eux. Le principal constituant de ce ciment est le silicate tricalcique Ca_3SiO_5 (qu'on peut noter $(CaO)_3.SiO_2$) obtenu par la réaction totale :

$$3CaCO_{3,s} + SiO_{2,s} \longrightarrow Ca_3SiO_{5,s} + 3CO_{2,g}$$

3.1.1. Calculer l´enthalpie standard $\Delta_r H^\circ(298K)$ de cette réaction.

3.1.2. Expliquer pourquoi doit-on travailler à haute température pour élaborer le ciment ?

On suppose que cette enthalpie $\Delta_r H^\circ$ est indépendante de la température.
Dans toute la suite, on assimile le ciment au composé (majoritaire) $Ca_3SiO_{5,s}$.
La production mondiale moyenne annuelle de ciment par habitant est $m_c = 555kg$.

3.1.3. Déterminer la chaleur Q_p qu'on doit fournir pour produire cette masse m_c, selon la réaction ci-dessus à T=1700K et P=1bar. Exprimer Q_p en kilowattheures.

3.1.4. L'énergie précédente peut être apportée par la réaction totale de combustion du méthane.

3.1.4.1. Déterminer l'enthalpie standard de combustion d'une mole de méthane $\Delta_c H^\circ(298K)$.

3.1.4.2. On étudie la combustion sous P° = 1 bar, d'une mole de méthane avec la quantité stœchiométrique d'air, initialement à 298 K.

Déterminer la température T_f atteinte par le système en supposant que la chaleur libérée par la combustion n'a pas le temps de s' évacuer vers le milieu extérieur.

3.1.4.3. Pour effectuer la réaction d'élaboration du ciment on veut utiliser la quantité de chaleur fournie, à pression constante, par le retour à 1700 K des constituants obtenus à l'issue de la réaction de combustion ci-dessus.

Quelle masse de méthane m_{CH_4} faut-il brûler pour produire $m_c = 555kg$ de $Ca_3SiO_{5,s}$?

3.1.5. Déterminer la masse totale de $CO_{2,g}$ accompagnant cette production. Commenter.

3.2. Quelques propriétés du ciment hydraté

Pour élaborer le mortier ou le béton, le ciment est mis en contact avec l'eau. L'hydratation du ciment peut être modélisée [1] par la réaction :

$$Ca_3SiO_{5,s} \quad + \quad 4,2H_2O \quad \longrightarrow \quad Ca(OH)_2 \quad + \quad (CaO)_2.SiO_2.(H_2O)_{3,2}$$

3.2.1. Déterminer le rapport des masses d'eau et de ciment utilisées : $r = \frac{m_{eau}}{m_{cim}}$.

On obtient ainsi deux composés : l'hydroxyde de calcium et un 'gel' modelable ($(CaO)_2.SiO_2.(H_2O)_{3,2}$) qui durcit avec le temps. Ce ciment hydraté basique est assimilé à une solution saturée de $Ca(OH)_{2,s}$.

3.2.2. Écrire la réaction de dissolution du $Ca(OH)_{2,s}$ dans l'eau et donner les relations entre les différentes concentrations.

3.2.3. Déterminer, avec justification, le pH du ciment hydraté.

3.2.4. 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.
On étudie le comportement du fer dans le ciment hydraté en présence d'eau (en absence de $O_{2,dissous}$).
On se restreint ici à tracer une partie des diagrammes potentiel-pH mettant en jeu les couples Fe^{+II}/Fe_s et $H_2O/H_{2,g}$; on travaille avec une concentration en ions du fer égale à $c = 0,01mol.l^{-1}$.

3.2.4.1. Écrire la réaction de dissolution de l´ hydroxyde du fer II $Fe(OH)_{2,s}$ et prévoir le pH, noté pH_0, du début de sa précipitation.

1. J.A. Gard, H.F.W. Taylor. Calcium silicate hydrate (II). Cem. Conc. Res 2 (1976) p1.

3.2.4.2. Écrire la demi réaction rédox du couple Fe^{2+}/Fe_s et établir l'expression du potentiel correspondant $E_{1a}(pH)$.

3.2.4.3. Écrire la demi réaction rédox $Fe(OH)_{2,s}/Fe$ et établir l'expression du potentiel correspondant $E_{1b}(pH)$.

3.2.4.4. Écrire la demi réaction rédox du couple $H_2O/H_{2,g}$ et établir l'expression du potentiel correspondant $E_2(pH)$. On prendra $p_{H_2} = 1bar$.

3.2.4.5. Tracer sur votre copie l´allure des trois courbes sur le diagramme potentiel-pH ($E(pH)$). En déduire dans quelle région de pH, acide ou basique, le fer est corrodé.

3.2.4.6. L´eau de pluie s´acidifie grâce au dioxyde de carbone atmosphérique. Écrire les réactions en jeu, permettant d'expliquer pourquoi l'infiltration de l' eau de pluie acidifiée peut altérer le système ciment+fer (béton armé).

3.2.5. Obtention de béton cellulaire, plus léger que les bétons usuels.

Dans le ciment hydraté basique, on exploite la réaction des ions HO^- avec l´aluminium en milieu aqueux, ce qui produit du dihydrogène gazeux à l'intérieur du ciment; ce dernier devient alors poreux et ainsi on peut préparer des bétons légers pouvant même flotter sur l'eau.

Écrire les demi-équations relatives aux couples : $HO^-/H_{2,g}$et $Al(OH)_4^-/Al_s$.

En déduire la réaction globale.

4 Élaboration du plâtre.

Le gypse est le sulfate de calcium dihydraté, c'est une matière première naturelle pour les matériaux de construction. Il peut être également obtenu comme sous-produit de la fabrication d'acide phosphorique à partir des phosphates naturels.

4.1. Les phosphates sont attaqués par l'acide sulfurique, en présence d'eau, selon la réaction-bilan :

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + H_2SO_4 + H_2O \dashrightarrow H_3PO_4 + (CaSO_4.2H_2O) + HF$$

Équilibrer cette réaction. La production mondiale annuelle en phosphate est 223 Mt, quelle masse de gypse accompagne cette production ?

Par déshydratation modérée du gypse on obtient le plâtre $(CaSO_4.\frac{1}{2}H_2O)_s$ et si la déshydratation est trop poussée, on obtient du plâtre "brûlé" l'anhydrite $CaSO_{4,s}$ inutilisable. On considère les deux équilibres suivants :

$$\begin{array}{lrcl} (1): & \frac{2}{3}CaSO_4.\frac{1}{2}H_2O_s & +H_2O_g & \rightleftharpoons \frac{2}{3}CaSO_4.2H_2O_s \\ (2): & 2CaSO_{4,s} & +H_2O_g & \rightleftharpoons 2CaSO_4.\frac{1}{2}H_2O_s \end{array}$$

4.2. Rappeler l'approximation d'Ellingham.

4.3. Pour les deux équilibres, donner les enthalpies libres standards $\Delta_r G_i^\circ(T)$, avec $i = 1, 2$.

4.4. Sur votre copie, tracer l'allure des graphes $\Delta_r G_i^\circ(T)$ dans l'intervalle $200 \leq T \leq 500K$. Par analogie avec les diagrammes d'Ellingham préciser la région de stablilité de chaque sulfate de calcium parmi les trois composés : gypse, plâtre ou anhydrite.

4.5. Dans les conditions standards $p_{H_2O_g} = 1bar$ préciser l'intervalle de température pour lequel on obtient le plâtre.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP 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

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

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/cnc/mp