Concours National Commun (CNC), Maroc

# Session 2017, filière PSI

## Chimie

Durée : 3 heures

### Ce que traite le sujet

- Partie 1.1 : étude structurale
- Partie 1.2 : élaboration de la chaux
- Partie 1.3 : élaboration du ciment Portland
- Partie 1.4 : élaboration du plâtre
- Partie 2.1 : les alcènes
- Partie 2.2 : polymérisation de l'éthène

**Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.**

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/cnc/psi/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 **PSI**

Durée **3** heures

Cette épreuve comporte **6 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 plusieurs 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 ($_ZX$) | $_1H$ | $_6C$ | $_7N$ | $_8O$ | $_9F$ | $_{13}Al$ | $_{14}Si$ | $_{15}P$ | $_{16}S$ | $_{20}Ca$ | $_{28}Fe$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Masse molaire($g.mol^{-1}$) | 1 | 12 | 14 | 16 | 19 | 27 | 28 | 31 | 32 | 40 | 56 |

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

***Données thermodynamiques à** $T_0 = 298K$

$P^\circ$=1 bar=$10^5 Pa$.

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

Composition de l'air : 20% dioxygène et 80% de diazote.

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 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H^\circ(kJ.mol^{-1})$ | 0 | 0 | 0 | -241,8 | -393,5 | -635,1 | -1206 | -1425 | -1577 | -2023 |
| $S^\circ(J.K^{-1}.mol^{-1})$ | 5,69 | 191,5 | 205 | 189 | 213,7 | 38,1 | 92,9 | 108,4 | 130,0 | 194,0 |
| $C_p^\circ(J.K^{-1}.mol^{-1})$ | 8,60 | 29,1 | 29,4 | 33,6 | 37,1 | 42,8 | 81,9 | 100,2 | 120,0 | 186,0 |

Les capacités calorifiques molaires standards $C_p^\circ$ sont supposées indépendantes de la température.

***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.

***Énergie de liaison**

| Liaison $A - B_g$ | $H-H$ | $H-C$ | $C-C$ | $C=C$ |
|---|---|---|---|---|
| Énergie de rupture de liaison $A - B_g(kJ.mol^{-1})$ | 432 | 411 | 347 | 610 |

# 1 Élaboration de la chaux, du ciment Portland et du plâtre,

1.1. Étude structurale

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 silicium. Classer ces trois éléments par électronégativité croissante.

1.1.3. Donner la structure de Lewis et la géométrie prévue par la théorie de Gillespie pour le dioxyde de carbone, pour l'ion carbonate $CO_3^{2-}$ et pour l'ion silicate $SiO_4^{4-}$.

1.1.4. Étude d'une argile

La formule d'une argile A peut s'écrire $Al_2Si_xH_{2y}O_z$ ou $(Al_2O_3)_1.(SiO_2)_x.(H_2O)_y$, où $x$ et $y$ sont entiers. Une analyse, de A, a donné la composition massique élémentaire : 20,9% de Al et 21,7% de Si. Une analyse thermique, a consisté à chauffer une masse initiale de 100 mg d'un échantillon naturel de A, et à mesurer la masse du solide (restant) à différentes températures, on obtient le graphe $m(T)$ de la figure 1.

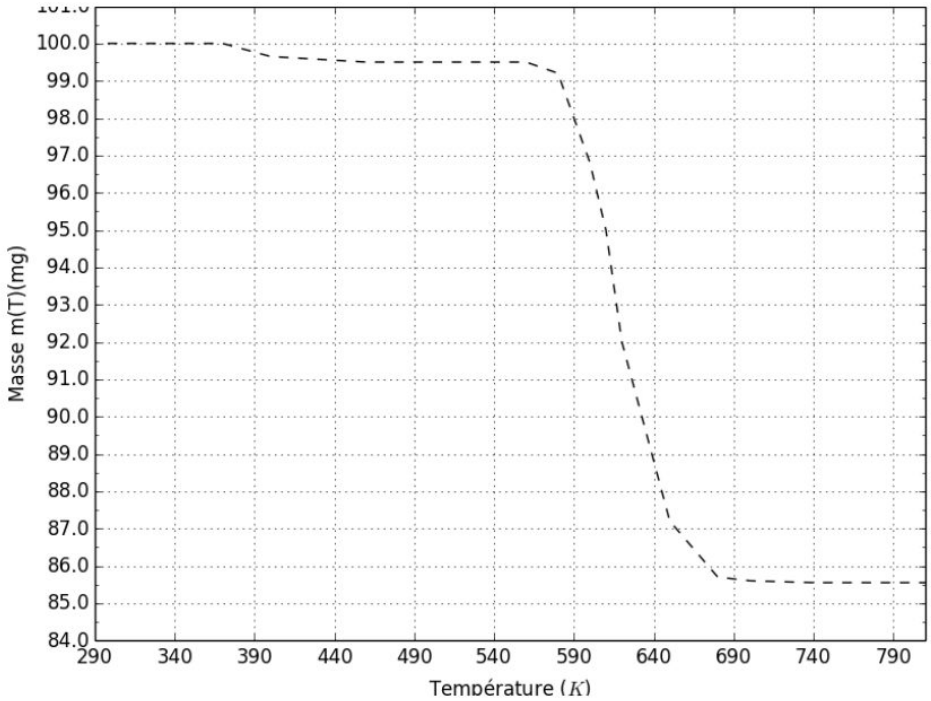



**Figure 1** – Évolution de la masse du solide avec la température

Commenter ce graphe et utiliser les résultats des deux analyses pour déterminer x et y.

1.2. **Élaboration de la chaux.**

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, le carbonate de calcium se décompose selon la réaction :

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

1.2.1. Calculer, à T=298 K, l'enthalpie de réaction $\Delta_r H_1^\circ$ et l'entropie de réaction $\Delta_r S_1^\circ$.

1.2.2. 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 $\varepsilon = 100.\dfrac{\Delta_r H_1^\circ(T_1) - \Delta_r H_1^\circ(T_0)}{\Delta_r H_1^\circ(T_0)}(\%)$.

1.2.3. Montrer, alors, que la pression du dioxyde de carbone est de forme : $P_{CO_2}(T) = a.e^{-\frac{b}{T}}$ où a et b sont deux constantes positives, à déterminer.

1.2.4. Tracer l'allure du graphe $P_{CO_2} = f(T)$ et placer les domaines d'existence du $CaCO_{3,s}$ et du $CaO_s$. Pour $P_{CO_2} = 1bar$, peut-on obtenir la chaux à toute température ? Expliquer.

1.3. **Élaboration du ciment Portland**

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 du ciment est le silicate tricalcique $Ca_3SiO_5$ (ou $(CaO)_3.SiO_2$) obtenu après calcination du calcaire par la réaction totale :

$$(2) : 3CaO_s + SiO_{2,s} \longrightarrow Ca_3SiO_{5,s}, \Delta_r H_2^\circ(298K) = -114,7kJ.mol^{-1}$$

1.3.1. Montrer que l'élaboration du $Ca_3SiO_{5,s}$ à partir des matières premières est endothermique.

On suppose que les enthalpies de réaction sont indépendantes 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 $m_{cim} = 555kg$.

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

1.3.3. Évaluer en kilowattheures la chaleur totale $Q_p$ consommée pour obtenir cette masse de $Ca_3SiO_5$ à partir des matières premières.

Après la production du ciment, celui-ci peut encore contenir de la chaux $CaO$ qui n'a pas réagi, et qui peut provoquer le gonflement du béton. On se propose de doser un ciment pour déterminer le pourcentage de chaux libre qu'il contient. Pour cela on prend une masse de ciment $m_C = 1,00g$ que l'on mélange, dans un bain-marie à $70^\circ C$, avec V = 100 ml d'éthane-1,2-diol ; ce dernier est soluble dans l'eau. Après 20 minutes de chauffage la suspension $S_c$ obtenue est filtrée et le filtrat est dosé par une solution d'acide chlorhydrique $S_{HCl}$ de concentration $c_a = 1,00.10^{-2}mol.l^{-1}$.

1.3.4. On prépare d'abord 1l d'une solution d'acide chlorhydrique $S_0$ de concentration $10^{-1}mol.l^{-1}$ à partir d'une solution commerciale concentrée. L'étiquette de cette solution concentrée permet d'avoir les renseignements : masse molaire $36,46g.mol^{-1}$, titre massique 34% et masse volumique $1,16g.cm^{-3}$.

1.3.4.1. Quel est le volume $v_{HCl}$, de la solution commerciale, à dissoudre pour obtenir 1l de solution de $S_0$ ? Faut-il verser l'acide sur l'eau ou l'inverse ?

1.3.4.2. Expliquer comment on obtient 100 ml de solution $S_{HCl}$ ($10^{-2}mol.l^{-1}$) à partir de $S_0$ et indiquer la verrerie utilisée. Comment appelle-t-on cette opération ?

1.3.5. Écrire la formule développée de l'éthane-1,2-diol (appelé aussi glycol).

1.3.6. Écrire l'équation de la réaction entre l'oxyde de calcium et l'éthane-1,2-diol, sachant qu'il se forme du glycolate de calcium, de formule $C_2H_4O_2Ca$, soluble dans l'éthane-1,2-diol ; ce dernier est introduit en excès par rapport à l'oxyde de calcium.

1.3.7. L'ion glycolate ($C_2H_4O_2^{2-}$) se comporte comme une dibase dans l'eau. Écrire l'équation bilan de réaction de la solution d'acide chlorhydrique sur le filtrat.

1.3.8. En présence d'un indicateur coloré (vert de bromocrésol), on mesure un volume équivalent $v_e = 5,2ml$. Déterminer le pourcentage massique de l'oxyde de calcium dans le ciment analysé ; commenter sachant que la valeur admise est 2% (en masse).

1.3.9. Quelques propriétés du ciment hydraté

Dans le domaine du bâtiment, et pour élaborer le mortier ou le béton, le ciment est mis en contact avec l'eau. Dans la suite on s'intéresse à quelques propriétés chimiques du ciment hydraté.

1.3.9.1. On pourrait modéliser [1] la réaction entre le silicate tricalcique et l'eau par la réaction :

$$Ca_3SiO_{5,s} + 3H_2O \longrightarrow 1,3Ca(OH)_2 + (CaO)_{1,7}.SiO_2.(H_2O)_{1,7}$$

Déterminer le pourcentage massique de l'hydroxyde de calcium produit.

On obtient ainsi deux composés : l'hydroxyde de calcium et un 'gel' modelable $((CaO)_{1,7}.(SiO_2).((H_2O)_{1,7})$ qui durcit avec le temps. Ce ciment hydraté basique est assimilé à une solution saturée de $Ca(OH)_{2,s}$.

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

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

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 ici l'effet de l'eau de pluie qui s´acidifie grâce au dioxyde de carbone atmosphérique.

1.3.9.4. Écrire les réactions expliquant l'altération du béton armé(ciment+fer) par l'infiltration de l'eau de pluie acide.

1.4. **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.

1.4.1. Les phosphates sont attaqués par une solution d'acide sulfurique 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.

Quelle est la quantité de gypse produite par traitement d'une tonne de phosphate ?

Le plâtre de construction $(CaSO_4.\frac{1}{2}H_2O)_s$ est produit par déshydratation du gypse $(CaSO_4.2H_2O)_s$ dans un four à T= 400 K.

1.4.2. Écrire la réaction chimique correspondante supposée totale.

1.4.3. Calculer l´enthalpie standard de la réaction, ci-dessus, de production du plâtre à $25°C$ où l´eau formée sera supposée sous forme gazeuse.

1.4.4. Calculer l´enthalpie standard de la réaction ci-dessus de production du plâtre à la température de travail T=400 K et P=1bar.

La chaleur est apportée par combustion de charbon, assimilé à $C_s$, dans l'air. A $25°C$, on introduit dans un four une masse de gypse $m_g$ et on fait bruler une masse de charbon $m_c$ avec la quantité d'air stœchiométrique. On suppose que ce système subit une évolution adiabatique.

1.4.5. Déterminer la masse de charbon $m_c$ nécessaire à la production de $m_p = 100kg$ de plâtre à 400 K, température à laquelle se trouvent aussi les gaz en présence.

1.4.6. Que pourrait-on obtenir à des températures légèrement plus élevées ?

1. Thomas et *al*. J. Am. Ceram. Soc., 84 [8] 1811–16 (2001)

## 2 Les alcènes : une source de polymères organiques

Les polymères industriels peuvent être utilisés dans la plomberie, les câblages, les revêtements de sols, etc...Ce sont des macromolécules qu'on peut obtenir par addition de monomères. Beaucoup de réactions de polymérisations se font à partir des alcènes $C_nH_{2n}$, avec n entier.

2.1. Les alcènes.

Les alcènes, non contenus dans le pétrole, peuvent s'obtenir à partir d'alcanes selon deux procédés :
(1) Craquage : $C_nH_{2n+2,g} \rightleftarrows C_mH_{2m,g} + C_{n-m}H_{2(n-m)+2,g} : \Delta_{cra}H^\circ$
(2) Déshydrogénation : $C_nH_{2n+2,g} \rightleftarrows C_nH_{2n,g} + H_{2,g} : \Delta_{deh}H^\circ$
Les nombres n et m sont entiers.

2.1.1. En vous aidant des données, étudier avec justification l'influence de la température sur chacun des deux équilibres (à pression constante).

2.1.2. Préciser, en le justifiant, l'influence de la pression sur chacun des deux équilibres gazeux (à température constante).

2.1.3. D'après les données d'énergie de liaison, comparer les forces des deux liaisons dans la double liaison $C = C$ et comparer les longueurs de liaison $d_{C=C}$ et $d_{C-C}$.

2.1.4. Donner une réaction test caractéristique de la double liaison $C = C$ dans les alcènes $C_nH_{2n}$.Comment appelle-t-on ce type de réaction sur les alcènes ?

2.1.5. Donner la structure de Lewis pour $C_2H_4$. A l'aide de la théorie de Gillespie (VSPER), donner la géométrie de cette molécule.

2.2. Polymérisation de l'éthène.

Soit la réaction de polymérisation de l'éthylène (ou ethène) en polyéthylène, de bilan :

$$\text{n } H_2C = CH_{2,g} \rightleftarrows (-H_2C - CH_2-)_n : \Delta_{po}H^\circ$$

L'éthylène est gazeux et le polyéthylène est une poudre. On estime l'enthalpie de polymérisation moyenne par monomère $\Delta H^\circ_{mo} = \frac{\Delta_{po}H^\circ}{n} \approx -90kJ.mol^{-1}$ $(n \gg 1)$.

2.2.1. Quel est le signe de l'entropie standard de cette réaction.Justifier votre réponse.

2.2.2. Donner en le justifiant les conditions de température et de pression qui favorisent la polymérisation .

Pour le procédé à haute pression (2000 bars, 473 K) la cinétique est radicalaire en chaine (radicaux notés $X^\bullet$) ; elle est formée de trois étapes :

(1) Amorçage : formation de radicaux à partir de peroxydes R-O-O-R :

$$R - O - O - R \xrightarrow{k_d} 2R - O^\bullet$$
$$R - O^\bullet + H_2C = CH_2 \xrightarrow{k_a} R_1^\bullet$$

(2) Propagation :

$$R_1^\bullet + H_2C = CH_2 \xrightarrow{k_p} R_2^\bullet$$
$$R_2^\bullet + H_2C = CH_2 \xrightarrow{k_p} R_3^\bullet$$
$$\ldots$$
$$R_{n-1}^\bullet + H_2C = CH_2 \xrightarrow{k_p} R_n^\bullet$$

(3)Terminaison : recombinaison entre radicaux ($R-O^{\bullet}, R_1^{\bullet}, ...R_k^{\bullet}, ...$) :

$$R_i^{\bullet} + R_j^{\bullet} \quad \xrightarrow{k_t} \quad R_i - R_j$$

2.2.3. Donner les formules des intermédiaires $R_1^{\bullet}$ et $R_2^{\bullet}$.

$k_d, k_a, k_p$ (la même pour toutes les réactions de propagation), et $k_t$ (la même pour toutes les réactions de terminaison) sont les constantes de vitesses. Pour simplifier l'écriture, on notera le monomère $H_2C = CH_2$ par $M$ et $ROOR$ par $A$.

2.2.4. Donner la relation d'Arrhenius reliant une constante de vitesse $k'$ à la température T.

2.2.5. Exprimer la vitesse $v = -\frac{d[M]}{dt}$ de disparition du monomère en fonction des constantes de vitesse et des concentrations.

2.2.6. Expliquer l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS), ou de principe de Bodenstein, pour un intermédiaire réactionnel $X^{\bullet}$.

2.2.7. Appliquer cette approximation (AEQS) pour les intermédiaires $R-O^{\bullet}$ ; $R_1^{\bullet}$ ; et pour $R_k^{\bullet}$ avec $2 \leq k \leq n$. On explicitera les relations en fonction des constantes de vitesse et des concentrations.

2.2.8. On pose : $[R^{\bullet}] = [R-O^{\bullet}] + \sum_1^n [R_k^{\bullet}]$ ; montrer que $[R^{\bullet}] = \sqrt{\frac{2k_d[A]}{k_t}}$.

2.2.9. Montrer que si on adopte une approximation, à expliciter, on peut écrire : $v \approx k.[M][A]^{\frac{1}{2}}$, et exprimer la constante $k$ en fonction de des constantes de vitesse.

Fin de l'épreuve

# Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de PSI 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
- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Optimisation d'un procédé : facteurs d'équilibre et déplacement d'équilibre

## 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/psi