Concours National Commun (CNC), Maroc

Session 2017, filière TSI

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie 1 : étude structurale
- Partie 2 : élaboration de la chaux
- Partie 3 : notions sur le ciment Portland
- Partie 4 : le fer, matériau de construction

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

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

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 et du fer. 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 ($_ZX$)	$_1H$	$_6C$	$_8O$	$_{14}Si$	$_{20}Ca$	$_{26}Fe$
Masse molaire($g.mol^{-1}$)	1	12	16	28	40	56

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

***Données thermodynamiques à 298 K :**
P°=1 bar=$10^5 Pa$
Constante des gaz parfaits : R=8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Corps	CO_{2g}	CaO_s	$CaCO_{3s}$
$\Delta_f H^\circ(kJ.mol^{-1})$	-393,5	-635,1	-1206
$S^\circ(J.K^{-1}.mol^{-1})$	213.7	38,1	92,9
$C_p^\circ(J.K^{-1}.mol^{-1})$	37,1	42,8	81,9

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

***Données de chimie des solutions aqueuses à 298 K**
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. En chimie, on utilise la notation : ${}^{Z+N}_{Z}X$, donner la signification de X, Z, et N.

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

1.1.3. Donner la structure électronique des atomes de carbone, d'oxygène et de silicium. Classer ces trois éléments par électronégativité croissante.

1.1.4. 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-}.

1.2. Le cristal d'oxyde de calcium

C'est un cristal ionique qui cristallise dans le système de type chlorure de sodium. les ions Ca^{2+} forment une structure cubique à faces centrées, les ions O^{2-} forment aussi une deuxième structure à faces centrées et qui se déduit de la première par une translation parallèle aux arêtes de la maille et de valeur égale à la moitié du coté de la maille. On donne les rayons ioniques : $r_{Ca^{2+}} = 99pm$ et $R_{O^{2-}} = 142pm$.

1.2.1. Dessiner la maille du cristal CaO et déterminer le nombre N de motifs CaO par maille

1.2.2. Donner le type de site occupé (octa ou tétra) et la coordinence pour chacun des ions.

1.2.3. La masse volumique de l'oxyde de calcium est $\rho_{CaO} = 3250kg.m^{-3}$. En déduire la valeur du paramètre de maille a ; déterminer ce paramètre par une autre méthode.

1.2.4. Définir puis calculer la compacité τ du cristal.

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 :

$$CaCO_{3,s} \rightleftharpoons CaO_s + CO_{2g}$$

2.1. Calculer, à T=298 K, l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie de réaction $\Delta_r S^\circ$.

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

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

2.4. Déterminer, alors,l'expression de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$.

2.5. Déterminer la température d'inversion T_i. Dans quel intervalle de température faut-il se placer pour obtenir la chaux (CaO) à partir du carbonate de calcium (à 1 bar) ?

3 Notions sur le 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 (qu'on peut noter $(CaO)_3.SiO_2$),il est obtenu par la réaction totale :

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

3.1. Élaboration du ciment

3.1.1. Calculer l´enthalpie standard $\Delta_r H^\circ(T_0 = 298K)$ 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 masse totale de $CO_{2,g}$ accompagnant cette production.

3.1.4. Évaluer en kilowattheures la chaleur totale Q_p fournie pour obtenir cette masse de Ca_3SiO_5.

3.1.5. Commenter ces deux valeurs.

3.2. Hydratation du ciment

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

$$2Ca_3SiO_{5,s} + 6H_2O \longrightarrow 3Ca(OH)_2 + (CaO)_x.(SiO_2)_y.(H_2O)_z$$

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

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

3.2.2. 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.

3.2.3. Commenter en expliquant qualitativement ce que donnerait l'oxydation du fer par l'eau en milieu très basique et en milieu très acide.

L´eau de pluie s´acidifie grâce au dioxyde de carbone atmosphérique dissous $CO_{2,d}$ et peut altérer le ciment hydraté. Dans l'air la fraction molaire du dioxyde de carbone est $x_{CO_{2,g}} = 3,3.10^{-4}$,

3.2.4. A 298 K et 1 bar, on considère l'équilibre : $CO_{2,g} + H_2O \rightleftharpoons CO_{2,d}$, de constante de loi d'action de masse $K = 3,36.10^{-2}$. Déterminer la concentration $[CO_{2,d}]$.

3.2.4.1. A l'aide d'approximations justifiées, déterminer le pH de cette eau acide.

3.2.4.2. Expliquer ce que donnerait l'attaque de cette eau acide sur l'hydroxyde de calcium.

3.2.4.3. Commenter et discuter des conséquences de ces phénomènes sur le béton (ciment+fer)

3.2.5. La présence de chaux libre CaO dans le ciment est indésirable. En effet, elle peut provoquer le craquage du béton (ou du mortier) puisque par hydratation elle donne l'hydroxyde de calcium de volume molaire $v_{m,Ca(OH)_2} = 33,0cm^3.mol^{-1}$.

Déterminer la variation relative du volume (%) $\varepsilon_v = 100.\dfrac{v_{m,Ca(OH)_2} - v_{m,CaO}}{v_{m,CaO}}$; (lire la question 1.2.3). Commenter

4 Le fer, matériau de construction

Comme la plupart des métaux, le fer se trouve dans la nature sous forme d'oxydes. En les réduisant par un réducteur convenable (C, CO), on peut obtenir le métal (fer). On se propose d'étudier le diagramme d'Ellingham simplifié des couples oxred du fer et du couple $CO_{2,g}/CO_g$, en écrivant les réactions correspondantes en prenant *une mole* $O_{2,g}$.

4.1. Donner la structure électronique de l'atome de fer et de celles de ses ions stables.

4.2. Déterminer le nombre d'oxydation de Fe dans les oxydes : FeO, Fe_3O_4 et Fe_2O_3.

4.3. Écrire les réactions d'oxydation, par 1 mole O_2, notées : (1), (2) et (3) respectivement pour les couples oxred : FeO/Fe ,Fe_3O_4/FeO et Fe_2O_3/Fe_3O_4.

On s'intéresse à un intervalle de températures où métal et oxydes sont tous solides, et on donne, en $kJ.mol^{-1}$, les valeurs de $\Delta_r G_i^\circ(T), i = 1, 2, 3$.

$\Delta_r G_1^\circ(FeO/Fe) = -532,6 + 0,1420.T$
$\Delta_r G_2^\circ(Fe_3O_4/FeO) = -641,8 + 0,2677.T$
$\Delta_r G_3^\circ(Fe_2O_3/Fe_3O_4) = -449,0 + 0,2511.T$

4.4. Montrer que l'oxyde de fer FeO est instable et peut se dismuter pour une température inférieure à T_0 qu 'on calculera.

4.5. La figure 1 ci-dessous donne le diagramme d'Ellingham simplifié du fer.
Donner l'équation de la droite $\Delta_r G_4^\circ(T)$ séparant A et D.
Identifiez chacune des espèces chimiques notées : A, B, D et E parmi les substances : Fe, FeO, Fe_3O_4 et Fe_2O_3. Justifier vos réponses.

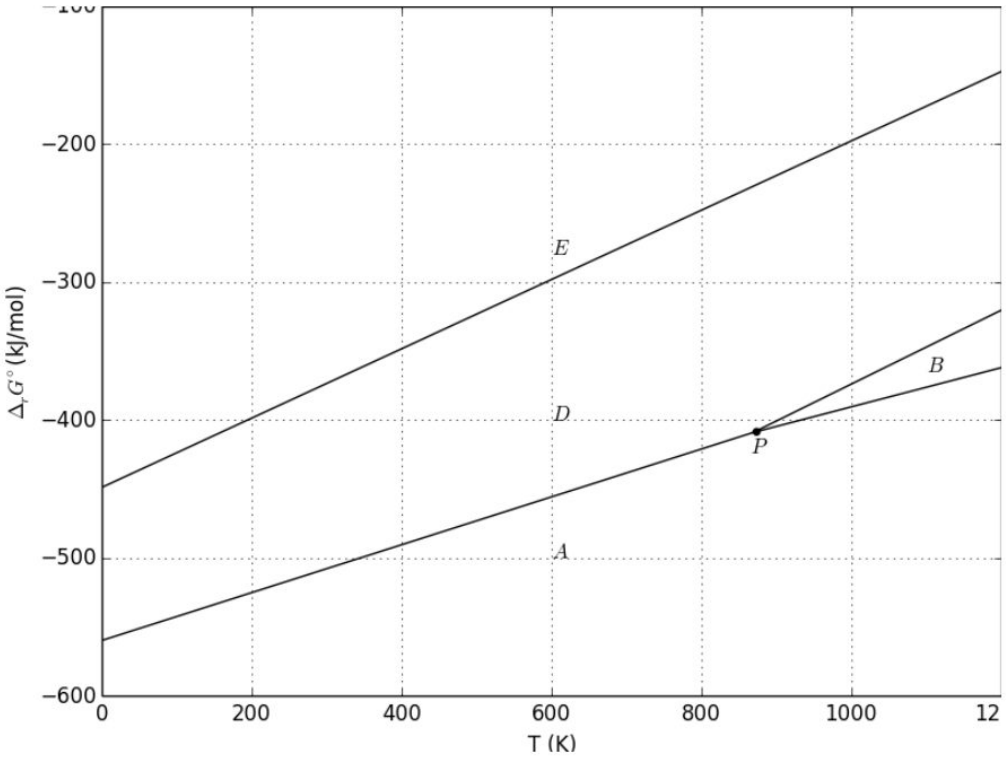


Figure 1 – Diagramme d'Ellingham du fer

4.6. Quelle est la variance d'un système représenté par le point P de la figure 1 ? Commenter.

4.7. Étude de la réduction des oxydes (couple $CO_{2,g}/CO_g$).

4.7.1. Écrire la réaction d'oxydation du CO_g (pour 1 mole O_2), notée (5), d'enthalpie libre standard : $\Delta_r G_5^\circ = -565,4 + 0,1740.T$ en $kJ.mol^{-1}$.
Reproduire la figure 1 sur votre copie et la compléter avec le tracé de $\Delta_r G_5^\circ(T)$

4.7.2. Le monoxyde de carbone est aussi susceptible de dismutation. On considère l'équilibre de Boudouard : $C_s + CO_{2,g} \rightleftharpoons 2CO_g$, avec $K(T) = exp(21.28 - \frac{20712}{T})$.

4.7.2.1. Exprimer la fraction molaire du monoxyde de carbone x_{CO} en fonction de la pression totale P et de $K(T)$.

4.7.2.2. A $P = cte$, faire une étude asymptotique à basse puis à haute température et tracer l'allure de $x_{CO}(T)$; on donne : $\frac{dx_{CO}}{dT})_{T=0} \approx 0^+$.

4.7.2.3. A $T = cte$, tracer l'allure de $x_{CO}(P)$ pour $T = 900K$ et $T = 1200K$. Commenter.

4.7.3. Étudier la réduction de l'oxyde Fe_2O_3 par CO.

4.7.4. Étudier la réduction de l'oxyde Fe_3O_4 par CO et discuter selon que $T < T_0$ ou $T > T_0$. Préciser les conditions sur la température favorables à la réduction.

4.7.5. Étudier la réduction de l'oxyde FeO par CO pour $T > T_0$. Préciser l'influence de la température sur la réduction.

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

- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Réactions acide-base
- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- 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/tsi