Concours commun Mines-Ponts, France

Session 2016, filière PSI

Chimie

Durée : 1 heure 30 minutes

Ce que traite le sujet

- A) Prise d'un béton
- B) Basicité d'un béton
- C) Carbonatation d'un béton
- D) Corrosion d'un béton armé

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/mines/psi/2016/chimie

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

École des PONTS ParisTech,
ISAE-SUPAERO, ENSTA ParisTech,
TÉLÉCOM ParisTech, MINES ParisTech,
MINES Saint-Etienne, MINES Nancy,
TÉLÉCOM Bretagne, ENSAE ParisTech (Filière MP)

CONCOURS 2016

EPREUVE DE CHIMIE
Filière : PSI

Durée de l'épreuve : 1 heure 30 minutes

L'usage d'ordinateur ou de calculatrice est interdit.

Sujet mis à la disposition des concours :
Concours Commun TPE/EIVP, Concours Mines-Télécom, Concours Centrale-Supélec (Cycle international)

Les candidats sont priés de mentionner de façon apparente sur la première page de la copie :

CHIMIE 2016-Filière PSI

Cet énoncé comporte 8 pages de texte.

Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il est invité à le signaler sur sa copie et à poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il aura été amené à prendre.

DEBUT DE L'ENONCE

le béton

Des données utiles pour la résolution du problème sont fournies à la fin de l'énoncé.

Ce problème s'intéresse à l'étude de quelques propriétés physico-chimiques du ciment et des bétons armés. Le clinker est le principal constituant d'un ciment, il est obtenu à partir d'un mélange de 80% de calcaire ($CaCO_3(s)$) et de 20% d'argile (silicoaluminates). Le ciment est principalement utilisé pour fabriquer le béton qui est un mélange de ciment, sable, granulats et eau. Le béton forme après la « prise » une véritable roche artificielle. La « prise » est le phénomène de durcissement en présence d'eau.

A) Prise d'un béton.

Le ciment est modélisé par la seule espèce $[Ca_3SiO_5](s)$. La réaction à l'origine de la « prise » est volontairement simplifiée sous la forme suivante :

$$2\ [Ca_3SiO_5](s) + 6\ H_2O\ (liq) = [Ca_3Si_2O_7,\ 3H_2O](s) + 3\ Ca(OH)_2(s) \quad (1)$$

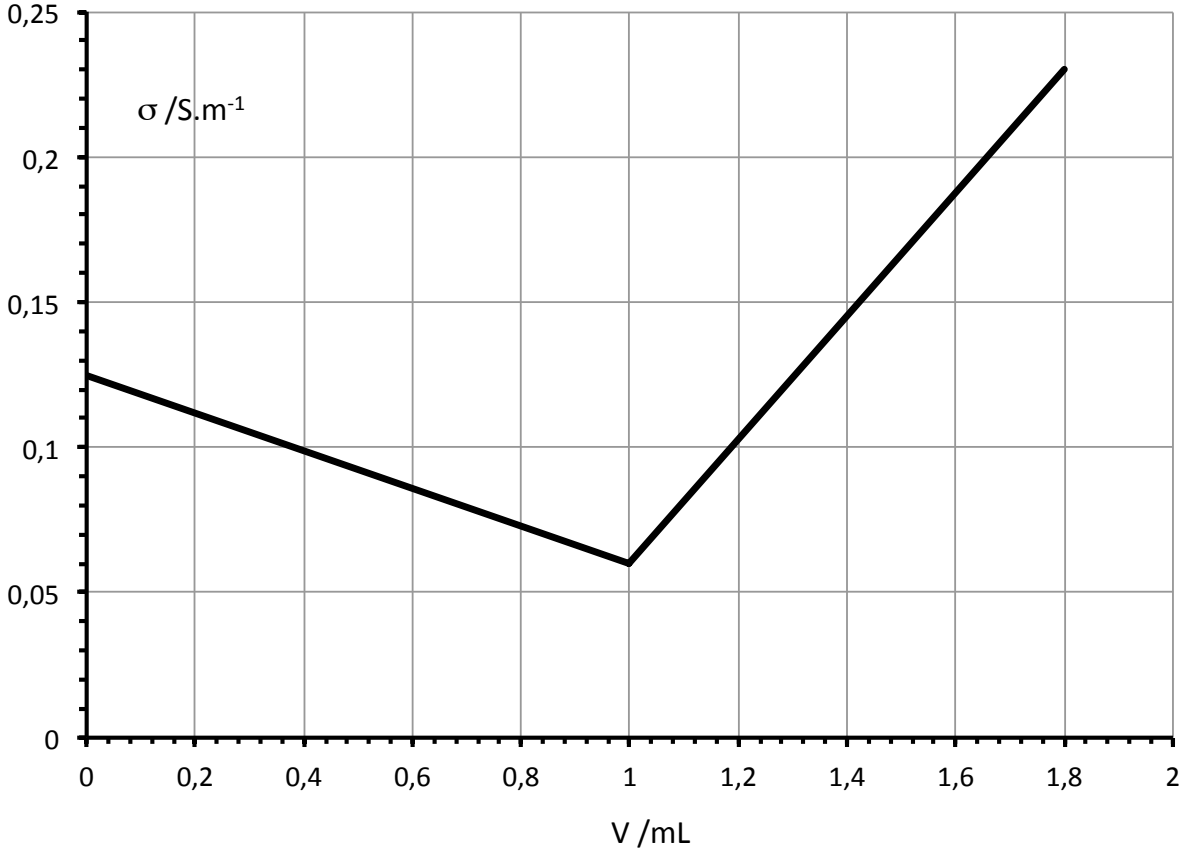
On mélange rapidement m_1=228 g de ciment et m_2=90 g d'eau liquide dans un calorimètre et on place un dispositif de mesure de la température. On mesure une élévation de la température : $\Delta\theta = 15{,}0°C$.

1- En supposant la réaction totale, indiquer quel est le réactif limitant et calculer les quantités de matière en chacune des espèces présentes en fin d'évolution.

2- Le système constitué par le calorimètre et son contenu sont supposés en évolution adiabatique. Estimer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°$ associée à l'équation-bilan (1). On négligera la capacité thermique du calorimètre.

B) basicité d'un béton.

L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2(s)$ confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface du béton après la prise, modélisée par une solution contenant des ions Ca^{2+} et OH^- (compte tenu de la solubilité de l'hydroxyde de calcium). Le volume prélevé est égal à V_0=100,0 mL, il est titré par une solution d'acide chlorhydrique concentré (H_3O^+, Cl^-) de concentration c=0,50 mol.L^{-1}. Le titrage est suivi par conductimétrie (mesure de la conductivité σ) de la solution titrée en fonction du volume v de titrant ajouté. Le résultat expérimental est présenté ci-après.



3- Ecrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K.

4- Quel est le pH de la solution prélevée à la surface du béton ?

5- Justifier qualitativement (sans calcul) mais de façon détaillée l'allure de la courbe conductimétrique $\sigma = f(v)$ obtenue.

6- Dessiner l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique, préciser la valeur du pH au point équivalent.

C) carbonatation d'un béton.

Le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère peut se dissoudre en solution aqueuse. Dans le cas des solutions basiques il se dissout sous forme d'ions carbonate CO_3^{2-}. Lorsque le phénomène se produit sur un béton, les ions carbonate issus du dioxyde de carbone peuvent remplacer les ions HO^- de l'hydroxyde de calcium (formation de $CaCO_3(s)$). On parle alors de carbonatation d'un béton, conduisant à une fragilisation de sa structure. On étudie dans cette partie le carbonate de calcium (de type calcite).

7- Rappeler les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de calcium. Pourquoi le calcium forme-t-il des ions Ca^{2+} de façon privilégiée ?

8- Etablir, en justifiant rapidement, le diagramme de prédominance des espèces en solution du carbone : $H_2CO_{3\,(aq)}$; $HCO_3^-{}_{(aq)}$; $CO_3^{2-}{}_{(aq)}$. Justifier que dans le cas du béton, le dioxyde du carbone dissous en surface se trouve bien sous la forme de carbonate.

9- A l'aide des données, montrer alors que la carbonatation du béton est thermodynamiquement favorisée.

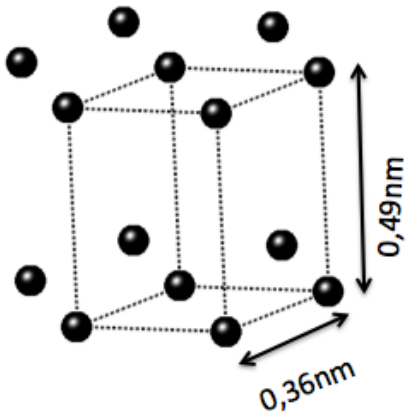
10- En faisant une hypothèse simple qu'on justifiera, exprimer l'évolution du produit de solubilité de la calcite avec la température. La calcite est-elle plus soluble à chaud ou à froid ?

11- Donner un exemple d'utilisation en chimie de la faible solubilité du carbonate de calcium par rapport à son hydroxyde.

12- Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate. Cet ion possède-t-il un moment dipolaire permanent ? Justifier.

13- La masse volumique de la calcite est de $2{,}7.10^3$ $kg.m^{-3}$. Calculer son volume formulaire (volume occupé par une unité de formule).

La structure cristallographique de l'hydroxyde de calcium (portlandite) peut être décrite comme un empilement de feuillets. Dans la figure suivante ne sont représentés que les atomes de calcium: ils dessinent un maillage hexagonal dans chaque feuillet. La distance entre deux atomes de calcium voisins dans un feuillet est de 0,36 nm et la distance entre deux feuillets voisins de 0,49nm.

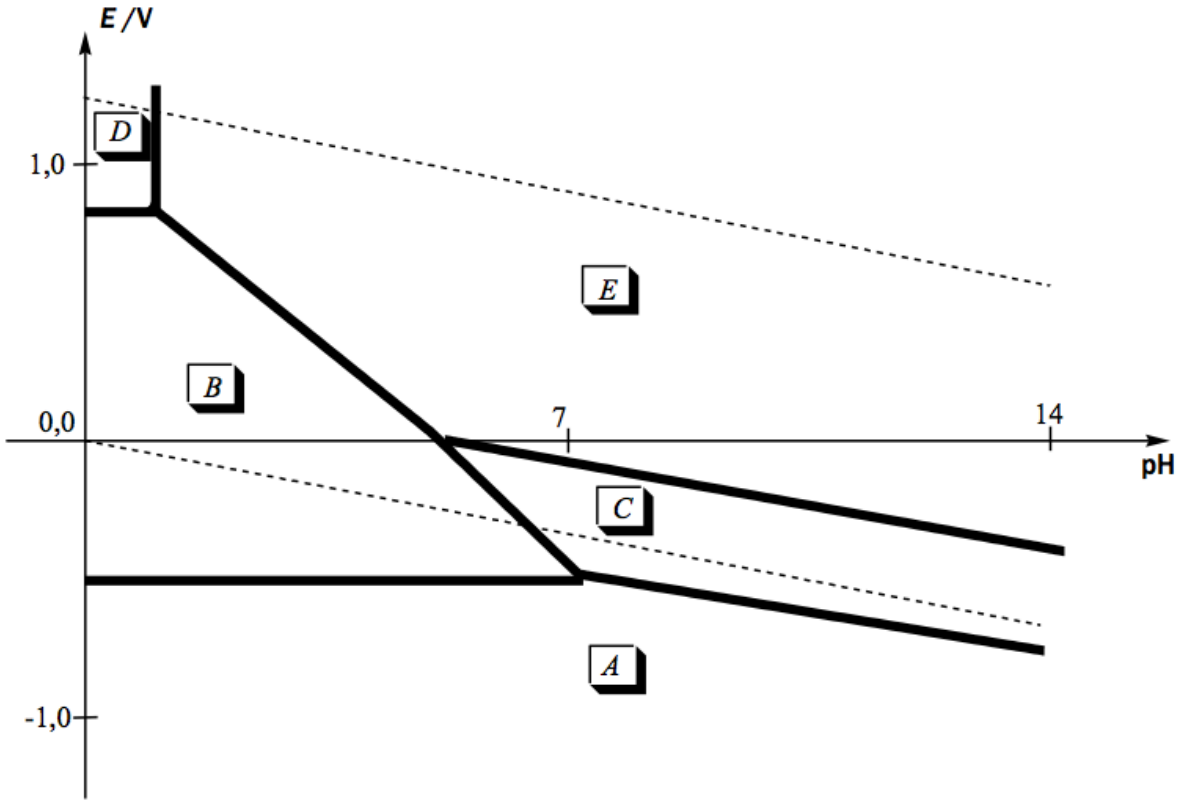


14- Calculer le volume formulaire de la portlandite. Comment se traduit sa transformation en calcite en termes de changement de volume ?

D) corrosion d'un béton armé.

Un béton armé contient des armatures internes en acier (alliage fer-carbone qui sera modélisé par le seul fer). Une éventuelle corrosion peut avoir lieu par réaction entre l'armature en fer et l'eau (ou avec le dioxygène dissous).
Le diagramme potentiel-pH du fer est donné (en traits gras), pour une concentration de tracé égale à 10^{-2} $mol.L^{-1}$. Il fait intervenir les espèces Fe(s), Fe^{2+}, Fe^{3+}, FeOOH(s) et Fe_3O_4(s).

Les traits pointillés correspondent au diagramme potentiel-pH de l'eau.



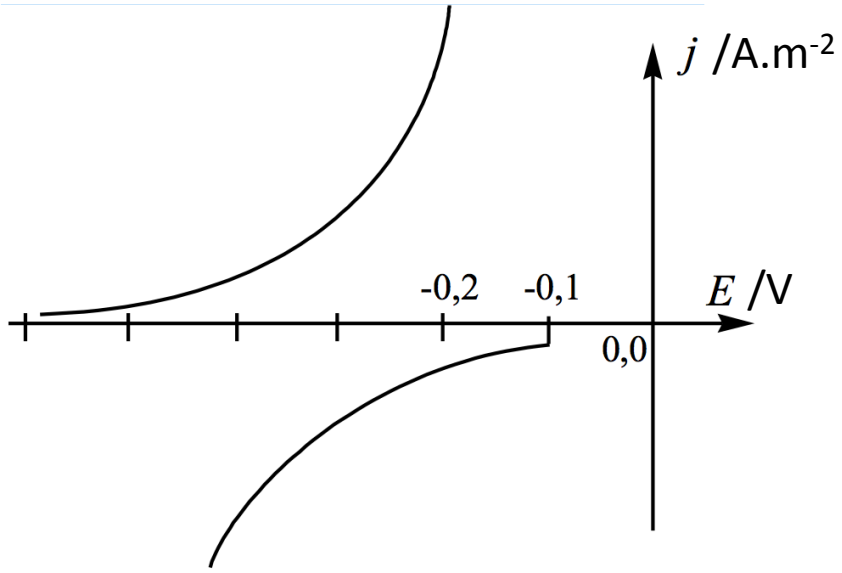
15- Quels sont les degrés d'oxydation du fer dans les solides considérés ?

16- Attribuer à chaque domaine du diagramme une espèce du fer. Expliquer le raisonnement.

17- Ecrire l'équation-bilan de la réaction concernant le fer métallique en présence d'eau et en absence de dioxygène dissous, dans un milieu fortement basique.

18- On observe que dans un béton armé sain (non carbonaté) on risque peu la corrosion des armatures métalliques internes. Expliquer et nommer le phénomène ainsi observé.

La carbonatation du béton est un phénomène susceptible d'initier la corrosion, car il est associé à une diminution du pH des solutions interstitielles. On étudie le phénomène sur un béton armé carbonaté. L'étude est menée à partir de courbes densité de courant-potentiel. La figure suivante représente les courbes relatives à l'oxydation du fer en ions Fe^{2+} et à la réduction de l'eau en dihydrogène.



19- Reproduire la figure et associer à chaque courbe le phénomène correspondant. Justifier notamment par l'écriture de demi-équations d'oxydoréduction. Faire figurer la position du potentiel de corrosion E_{cor} et de la densité de courant de corrosion j_{cor}.

Les valeurs de potentiel mis en jeu dans les phénomènes de corrosion correspondent souvent au domaine de validité de l'approximation de Tafel : les courbes densité de courant-potentiel sont alors généralement des exponentielles et on a la relation $E = a + b\,log|j|$.
On fournit les résultats expérimentaux suivants, indiquant la valeur de la densité de courant j mesurée dans une armature immergée dans un béton (en $A.m^{-2}$*), en fonction du potentiel E (en V) auquel est soumis l'armature.*

E /V	- 0,7	- 0,6	- 0,5	- 0,2	- 0,1	0,0
$\log\|j\|$	-5,7	-5,5	-5,3	-5,7	-6,1	-6,5

20- A partir d'une construction à préciser, déterminer la valeur numérique du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion.

La corrosion de l'armature d'un béton armé carbonaté se traduit par une réduction de l'épaisseur ou de la section transversale de l'armature dans le temps.

21- Exprimer la vitesse de réduction de l'épaisseur e (donnée par de/dt) en fonction de : la densité surfacique du courant de corrosion j_{cor}, la masse molaire M du fer, la masse volumique ρ du fer et la constante de Faraday F.

22- Application numérique: pour une densité du courant de corrosion égale à 1,0 $\mu A/cm^2$, calculer la vitesse de réduction de l'épaisseur de l'armature en $\mu m/an$.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6{,}0.10^{23}$ mol^{-1}.
Constante des gaz parfaits : R= 8,3 J.K^{-1}.mol^{-1}
Constante de Faraday : F= 96500 C.mol^{-1}
Constante de Nernst à 298 K : $\frac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}06V$
Numéros atomiques : 6 (C) ; 8 (O) ; 20 (Ca).
Masses molaires : Ca : 40 g.mol^{-1} ; Fe : 55 g.mol^{-1} ; Si : 28 g.mol^{-1}
Masse volumique du fer : ρ=8000 kg.m^{-3}.
Capacités thermiques molaires à pression constante $C_{p,m}$ (en J.K^{-1}.mol^{-1}) :

composé	$Ca(OH)_2$(s)	$[Ca_3Si_2O_7, 3H_2O]$(s)	H_2O(liq)
$C_{p,m}$	80	340	75

Conductivités ioniques molaires Λ^0 (en mS.m^2.mol^{-1})

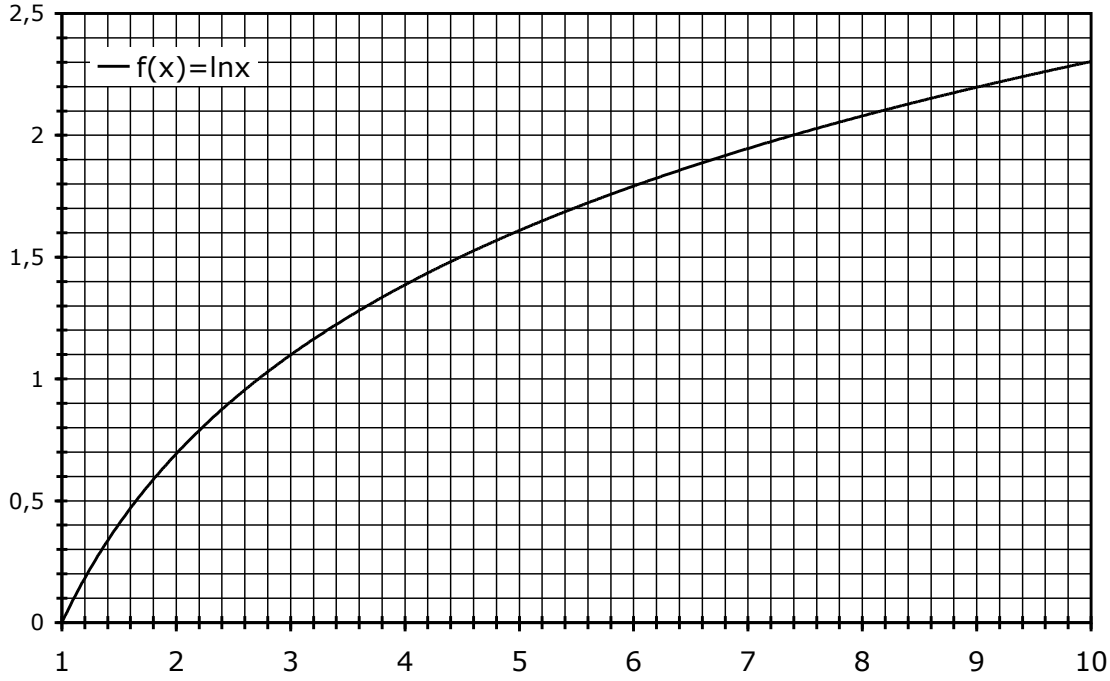
Ion	H^+(aq)	Cl^-(aq)	HO^-(aq)
Λ^0	35,0	7,6	19,8

Constantes d'acidité : pK_{a1} (CO_2, H_2O/ HCO_3^-) = 6,4 ; pK_{a2} (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,4
Produit de solubilité : Ks($CaCO_3$)= 3.10^{-9}, Ks($Ca(OH)_2$)= 5.10^{-6}

Enthalpies standard de formation et entropies standard (à 298 K):

	$\Delta_f H°$ (kJ.mol^{-1})	S_m° (J.K^{-1}.mol^{-1})
Ca^{2+} (aq)	- 543	- 53
$CaCO_3$ (s) (calcite)	- 1207	93
CO_3^{2-} (aq)	- 677	- 57

Approximations numériques : $\sqrt{2} \approx \frac{10}{7}$ $\sqrt{3} \approx \frac{7}{4}$



FIN DE L'ENONCE

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

- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Titrages et dosages
- Réactions acide-base
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Diagrammes potentiel-pH

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/mines/psi