



MINISTÈRE
DE L'ÉCONOMIE, DE L'INDUSTRIE
ET DE L'EMPLOI

MINISTÈRE
DU BUDGET, DES COMPTES PUBLICS
ET DE LA FONCTION PUBLIQUE

EXAMEN PROFESSIONNEL
POUR L'ACCÈS AU GRADE
DE TECHNICIEN DE LABORATOIRE DE CLASSE SUPÉRIEURE
DES ÉCOLES NATIONALES DES MINES

SESSION 2008

ÉPREUVE ÉCRITE D'ADMISSIBILITÉ DU 26 SEPTEMBRE 2008

ÉPREUVE TRAITANT UN SUJET RELATIF À LA SPÉCIALITÉ :

*MESURES
ET ANALYSES CHIMIQUES*

LE CANDIDAT COMPLÈTERA LA PARTIE A DU SUJET
ET LA RENDRA AVEC SA COPIE

(Durée : 3 heures - Coefficient : 2)

(TOUTE NOTE INFÉRIEURE À 8 SUR 20 EST ÉLIMINATOIRE)

Examen professionnel pour l'accès au grade de
Technicien de laboratoire de classe supérieure
des Ecoles Nationales des Mines

SPÉCIALITÉ MESURES ET ANALYSES CHIMIQUES

Préambule :

CETTE EPREUVE COMPREND TROIS PARTIES A, B, C.

A Un questionnaire avec 3 choix de réponses, **QUE LE CANDIDAT DEVRA COMPLÉTER ET RENDRE AVEC SA COPIE.**

B Un exercice sur une réaction chimique, concernant l'étude d'équilibres chimiques, et analyses de solide et de gaz.

C Une étude sur des hydrures, avec une partie d'évaluation de structure cristallographique, et une autre sur une cinétique de décomposition.

PARTIE A

Cochez la case correspondant à ce que vous estimez être la bonne réponse.

Si votre réponse est correcte, un point vous sera attribué, sinon un point sera enlevé.

Si vous n'êtes pas sûr de votre réponse, vous pouvez aussi vous abstenir : un refus de réponse « je ne sais pas » n'apporte et n'enlève aucun point. Aucune note ne pourra être inférieure à 0 sur cette partie.

A-1 Cochez la case en face de la formule correspondant à l'acide sulfurique :

- a HCl a
- b H₂SO₄ b
- c Je ne sais pas ?

A-2 L'hydroxyde de sodium est-il habituellement considéré comme un acide ?

- a oui a
- b non b
- c je ne sais pas ?

A-3 La réaction, entre une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, donne-t-elle des ions Cl⁻, Na⁺ et de l'eau ?

- a oui a
- b non b
- c je ne sais pas ?

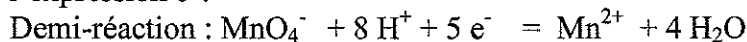
A-4 L'acide chloroéthanóique possède un pKa de 2.86 alors que l'acide éthanóique a un pKa de 4.76. L'acide éthanóique est-il un acide plus faible que l'acide chloroéthanóique ?

- a oui a
- b non b
- c je ne sais pas ?

A-5 Cochez la case en face du composé qui vous semble être un réducteur :

- a C a
- b CO₂ b
- c je ne sais pas ?

A-6 Le potentiel rédox E de la demi-réaction suivante est-il donné par l'expression a ou par l'expression b ?



Notation : (Aⁱ) désigne la concentration en solution aqueuse de l'ion Aⁱ

E° est le potentiel standard du couple MnO₄⁻ / Mn²⁺

T : température absolue

F : un faraday

- a $E = E^0 + \frac{RT}{5F} \text{Log} \frac{(\text{MnO}_4^-)(\text{H}^+)^8}{(\text{Mn}^{2+})}$ a
- b $E = E^0 + \frac{RT}{5F} \text{Log} \frac{(\text{Mn}^{2+})}{(\text{MnO}_4^-)}$ b
- c je ne sais pas ?

A-7 Soit $E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}) = - 0,04 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = - 0,76 \text{ V}$.
Dans une solution de chlorure de zinc (concentration : une mole par litre) on trempe un fil de fer, à 25°C. Le fer est-il corrodé de façon notable ?

- a oui a
- b non b
- c je ne sais pas ?

A-8 Un alcane ramifié a pour formule C_4H_{10} . Combien y-a-t-il de formules développées différentes possibles ?

- a une seule a
- b plusieurs b
- c je ne sais pas ?

A-9 Un alcène a pour formule semi-développée $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$. On réalise une réaction d'addition avec HCl. Quel est le nombre N de formules développées différentes possibles ?

- a $N=2$ a
- b $N>2$ b
- c je ne sais pas ?

A-10 L'une de ces deux solutions est réputée dangereuse au chauffage : laquelle ?

- a Solution de chlorure de potassium a
- b Solution de perchlorate de potassium b
- c je ne sais pas ?

PARTIE B

On considère la réaction de décomposition d'un corps organique solide cristallisé composé d'une molécule organique notée A et de n molécules d'eau d'hydratation (liées à A à l'état solide). Au chauffage, ce corps se décompose en deux étapes :

Etape 1 : il commence par perdre cette eau d'hydratation qui se transforme en vapeur d'eau en phase gazeuse, à des températures T inférieures à 450 K.

Etape 2 : à plus haute température ($T > 450$ K), la molécule organique A toujours solide, mais maintenant anhydre, se décompose à son tour sous air ou sous oxygène (sans fusion préalable) pour donner finalement CO_2 et H_2O .

On admet la formule suivante pour le corps A hydraté solide (s) noté A, n $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$.

L'anhydre sera noté $\text{A}_{(s)}$.

Une molécule d'eau vapeur sera notée $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

B-1 Écrire la réaction chimique E1 équilibrée correspondant à la première étape de déshydratation, en précisant bien l'état, solide ou vapeur, de chacune des trois espèces en présence dans cette réaction.

B-2 Calculer la constante d'équilibre K_1 de cette réaction (à une température T fixée) en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (et du coefficient n).

B-3 On étudie cette réaction par un dispositif expérimental (thermobalance) permettant de suivre précisément l'évolution de la masse $m(t)$ de l'échantillon constitué de A, n $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ pur au cours du temps t.

Le dispositif permet à chaque expérience réalisée de fixer à une valeur constante la pression $P_{\text{H}_2\text{O}}$ autour de l'échantillon, et de faire croître la température T de façon linéaire au cours du temps t : $T = a t + b$ avec $T = 298$ K à $t = 0$ et $a = 0,1$ K s^{-1} .

Soit m_0 la masse d'échantillon constitué exclusivement de A, n $\text{H}_2\text{O}_{(s)}$, au départ (à 25°C).

La perte relative de masse $\Delta m(t) / m_0 = [(m_0 - m(t)) / m_0]$ est calculée à chaque instant, donc à chaque température T.

La courbe $\Delta m(T) / m_0$ obtenue présente 2 vagues successives (Tableau B1) correspondant aux deux étapes E1 et E2 ; elle est donnée ici pour une pression partielle de vapeur d'eau constante $P_1 = 100$ Pa.

Tableau B1 : courbe de perte de masse en fonction de la température

T °K	320	340	360	380	400	420	440	460	480	500	520	540	560
$\Delta m/m_0$ %	0	0	0,7	1,4	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	2,6	5	17	39

T °K	580	600	620	640	660	680	700
$\Delta m/m_0$ %	61	77	91	96	98	100	100

Montrer que l'analyse des courbes $\Delta m(T)$ donne des indications sur la valeur de n si on connaît la formule brute de la molécule organique A, ou sa masse molaire M_A .

Application numérique : Evaluer la valeur de n si la masse molaire $M_A = 1\,000$ g, connaissant la masse molaire de l'eau ($M = 18$ g mol^{-1}) et la valeur $\Delta m/m_0 = 0,019$ de perte de masse relative calculée entre 298 et 450 K.

B-4 On note après une série d'expériences réalisées pour des pressions de vapeur d'eau P_{H_2O} , égales à P_1, P_2, P_3, \dots les températures T_1, T_2, \dots, T_i auxquelles la déshydratation commence à être observée pour la rampe de montée en température $a = 0,1 \text{ K s}^{-1}$ supposée assez faible pour que le système reste quasiment à l'équilibre. Le tableau B2 donne les couples P, T .

Tableau B2

T(K)	350	369	386	404	424
P (Pa)	100	250	500	1000	2000

D'une façon générale, comment évoluerait le système si on quittait l'équilibre de façon à ce que T augmente à P constant (indiquer quel composé on formerait) ?

B-5 D'après les données de la littérature, les réactions de déshydratation sont fortement endothermiques.

Donner le signe de l'enthalpie $\Delta_r H_1^0$ de la réaction E1.

B-6 On donne la relation entre la constante d'équilibre K_1 et la température absolue T sous la forme suivante (avec K_0 une constante, et R constante des gaz parfaits $= 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

$$K_1 = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta_r H_1^0}{RT}\right)$$

Montrer que si l'on trace $\ln(K_1)$ en fonction de $1/T$ on peut en déduire l'enthalpie standard de réaction E1.

B-7 On admet à partir de maintenant que la valeur de n vaut 1.

En vous aidant des résultats des questions B2, B7 et du tableau B2, calculer numériquement la valeur $\Delta_r H_1^0$ de la réaction E1.

Le signe de cette valeur est-il conforme à celui attendu ?

B-8 On s'intéresse à la deuxième étape de décomposition de la molécule A.

Des analyses élémentaires de A ont montré la présence de carbone, hydrogène et oxygène.

Indiquer les moyens analytiques que vous connaissez pour montrer la présence de ces éléments.

B-9 On écrira A sous la forme semi-développée : $C_x H_y O_z$.

Sous air ou sous oxygène pur, A se transforme totalement en CO_2 et H_2O ,

Mais sous vide ou sous azote pur, A peut se transformer au moins partiellement en CO et H_2O .

Proposer un schéma de montage, permettant de réaliser l'expérience et suivre la réaction précédente vue en partie **B** dans les conditions indiquées (T variable linéairement avec le temps, P_{H_2O}). On suppose qu'une réserve d'eau liquide pure est disponible à température constante. Quelles techniques d'analyses utiliseriez-vous pour mettre en évidence les composés gazeux en sortie de l'appareillage ?

B-10 Indiquer quels moyens techniques vous mettriez en œuvre pour garder constante la température, et pour suivre la réaction. Montrer que fixer la température de l'eau liquide revient à fixer la pression partielle de vapeur d'eau, grâce à l'équilibre H_2O liquide = H_2O vapeur.

PARTIE C

Les hydrures sont des composés de l'hydrogène avec d'autres éléments et dans lesquels l'hydrogène est l'élément électronégatif. On distingue plusieurs types d'hydrures :

- les hydrures covalents,
- les hydrures ioniques,
- les composés d'insertion de l'hydrogène dans un réseau métallique.

Dans cette partie, nous allons étudier la structure d'un hydrure de Palladium qui est un composé d'insertion et la cinétique de décomposition de l'arsine qui est un hydrure covalent.

PARTIE STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

Le Palladium cristallise dans le système cubique faces centrées (cfc).

C-1 Représenter la maille conventionnelle du Palladium.

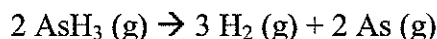
C-2 La masse molaire du Palladium est $M_{Pd} = 106,33 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa masse volumique est $\rho_{Pd} = 12030 \text{ kg.m}^{-3}$. Calculer le rayon atomique du Palladium ainsi que le paramètre de maille du réseau cfc du Palladium.

C-3 Quand on soumet du Palladium solide à une forte pression de dihydrogène, il se forme l'hydrure de Palladium Pd_2H . Dans cet hydrure, les atomes de Palladium forment toujours un réseau cfc et les atomes d'hydrogène se situent dans des sites tétraédriques. La maille possède 8 sites tétraédriques. Combien de sites tétraédriques sont-ils occupés par l'hydrogène H ?

C-4 Dans Pd_2H , le paramètre de maille du réseau cfc du Palladium est de 0,390 nm. Expliquer l'évolution de ce paramètre de maille lorsque l'on passe de Pd à Pd_2H .

PARTIE CINETIQUE

La décomposition thermique de l'hydrure d'arsenic (arsine) se fait selon la réaction suivante :



On réalise deux expériences en plaçant dans une enceinte fermée de volume fixe $V=1 \text{ L}$, à la température de 298 K, deux quantités initiales différentes de AsH_3 . On suit alors la réaction de décomposition de l'hydrure par mesure de la pression à l'intérieur du volume fermé. Les valeurs mesurées lors des deux expériences sont reportées dans le tableau C1.

Tableau C1

t (mn)	0	60	120	180	240	300	360	420	480	540	600
P (Expérience 1) bar	0.372	0.427	0.478	0.523	0.563	0.6	0.633	0.662	0.689	0.713	0.735
P (Expérience 2) bar	0.496	0.57	0.637	0.697	0.751	0.8	0.844	0.883	0.919	0.95	0.979

C-5 Tracer sur un graphique la courbe de variation $P(t)$ pour les deux expériences.

Calculer la vitesse initiale de réaction (au temps $t=0$) pour chaque expérience.

C-6 Indiquer qualitativement pourquoi la pression évolue dans ce sens.

C-7 Déterminer pour chacune des 2 expériences le temps de demi-réaction.

C-8 En déduire l'ordre de la réaction par rapport à AsH_3 .