



Liberté • Égalité • Fraternité

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE
DE L'ÉCONOMIE, DES FINANCES
ET DE L'INDUSTRIE

MINISTÈRE DU BUDGET
DES COMPTES PUBLICS, DE LA FONCTION PUBLIQUE
ET DE LA RÉFORME DE L'ÉTAT



Examen professionnel pour l'accès au grade de Technicien de laboratoire de classe supérieure

Session du 14 mars 2011



Epreuve :

MESURES ET ANALYSES CHIMIQUES

(Durée : 3 heures – Coefficient : 2)



Le sujet comporte : 6 pages dont 2 pages couleur
à rendre avec la copie
Calculatrice fournie



(Toute note inférieure à 8 sur 20 est éliminatoire)

REMARQUES IMPORTANTES :

- Les copies doivent être rigoureusement anonymes et ne comporter aucun signe distinctif ni signature, même fictive, sous peine de nullité.
- Le candidat s'assurera, à l'aide de la pagination, qu'il détient un sujet complet.

Examen professionnel pour l'accès au grade de
Technicien de laboratoire de classe supérieure
des Écoles Nationales des Mines
Session du 14 mars 2011

SPECIALITE : MESURES ET ANALYSES CHIMIQUES

Préambule

CETTE EPREUVE COMPREND CINQ PARTIES *indépendantes* A, B, C, D, E :

A Un questionnaire de 10 items, avec 3 choix de réponses.

B Un exercice sur la polymérisation en chimie organique.

C Une étude sur des structures cristallographiques d'étain gris et un diagramme binaire étain-plomb.

D Un exercice sur un équilibre chimique rédox, et la pratique du dosage.

E Un exercice sur l'analyse chimique au laboratoire, portant sur une cinétique de décomposition.

PARTIE A**QUESTIONNAIRE**

Entourez la lettre (« a », ou « b ») correspondant à ce que vous estimez être la bonne réponse.
Toute réponse fautive sera pénalisée.

A-1 On propose 2 formules pour le propane : C_3H_8 ou C_4H_{10} . Entourez la lettre en face de la bonne formule :

- a C_3H_8
- b C_4H_{10}
- c Je ne sais pas

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

- a Oui
- b Non
- 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
- b Non
- c Je ne sais pas

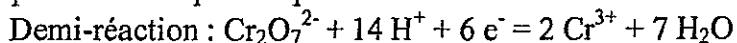
A-4 L'acide chloro éthanoïque possède un pK_a de 2.86 alors que l'acide éthanoïque a un pK_a de 4.76. L'acide éthanoïque est-il un acide plus faible que l'acide chloro éthanoïque ?

- a Oui
- b Non
- c Je ne sais pas

A-5 Entourez la lettre en face du composé qui vous semble être un réducteur :

- a Fer métallique
- b Oxyde de Fer, Fe_2O_3
- c Je ne sais pas

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



Notation : (A^i) désigne la concentration en solution aqueuse de l'ion A^i

E° est le potentiel standard du couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2 \text{Cr}^{3+}$

T : température absolue

F : un faraday

a
$$E = E^\circ + \frac{RT}{6F} \text{Log} \frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})(\text{H}^+)^{14}}{(\text{Cr}^{3+})^2}$$

b
$$E = E^\circ + \frac{RT}{6F} \text{Log} \frac{(\text{Cr}^{3+})^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})(\text{H}^+)^{14}}$$

c Je ne sais pas

A-7 On donne les potentiels standard des couples : $E^\circ (\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}) = -0,04 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) = 0,52 \text{ V}$.

Dans une solution de chlorure ferrique (concentration : une mole par litre) on trempe un fil de cuivre, à 25°C. Le cuivre est-il corrodé de façon notable ?

a Oui

b Non

c Je ne sais pas

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

a Une seule

b Plusieurs

c Je ne sais pas

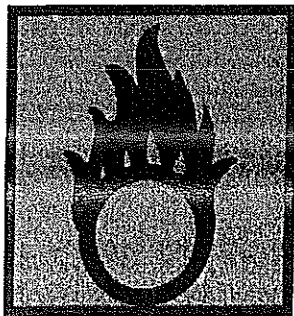
A-9 Un alcène a pour formule semi-développée $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$. On réalise une réaction d'addition avec HCl. Après réaction, quel est le nombre N d'isomères possibles ?

a N=2

b N=3

c Je ne sais pas

A-10 Considérons le logo de sécurité ci-dessous.



O - Comburant

Il exprime le fait que la substance se classe dans la catégorie de danger suivante :

a Substance facilement inflammable

b Substance présentant, au contact d'autres substances, notamment inflammables, une réaction fortement exothermique

c Je ne sais pas

PARTIE B

POLYMERISATION

B-1 Ecrire la formule développée de l'isoprène, sachant que sa formule brute est C_5H_8 , que la chaîne est ramifiée, et que les doubles liaisons carbone-carbone sont en bout de chaîne.
Donner son nom en nomenclature systématique.

B-2 Quel type de test chimique peut-on utiliser pour vérifier que cette substance possède au moins une double liaison ?

B-3 On considère maintenant le composé, de formule $C_6H_5-CH=CH_2$. Ecrire la réaction bilan de formation du dimère, du trimère, du n-mère (polymère à n unités de base). Indiquer l'intérêt de ce polymère, et les conditions de son recyclage.

PARTIE C

STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'ETAIN

À la pression atmosphérique, l'étain pur possède trois variétés allotropiques (il peut exister sous trois formes cristallines). Entre $13^\circ C$ et $162^\circ C$, l'étain est sous forme β , c'est l'étain blanc, de masse volumique $7,28 \text{ g.cm}^{-3}$. Au dessus de $162^\circ C$, on trouve la forme γ , de structure orthorhombique. En dessous de $13^\circ C$, l'étain blanc se transforme lentement en étain gris, forme α , de structure diamant.

C-1 Représenter une maille conventionnelle cubique faces centrées (cfc).

Dessiner la maille avec ses atomes.

Donner le nombre Z d'atomes par maille cfc conventionnelle.

C-2 L'étain gris cristallise dans la structure diamant : c'est un système cubique faces centrées (cfc), possédant en plus 4 atomes à l'intérieur du cube, placés dans 4 des 8 sites tétraédriques.

Donner le nombre d'atomes Z par maille dans la structure de type diamant.

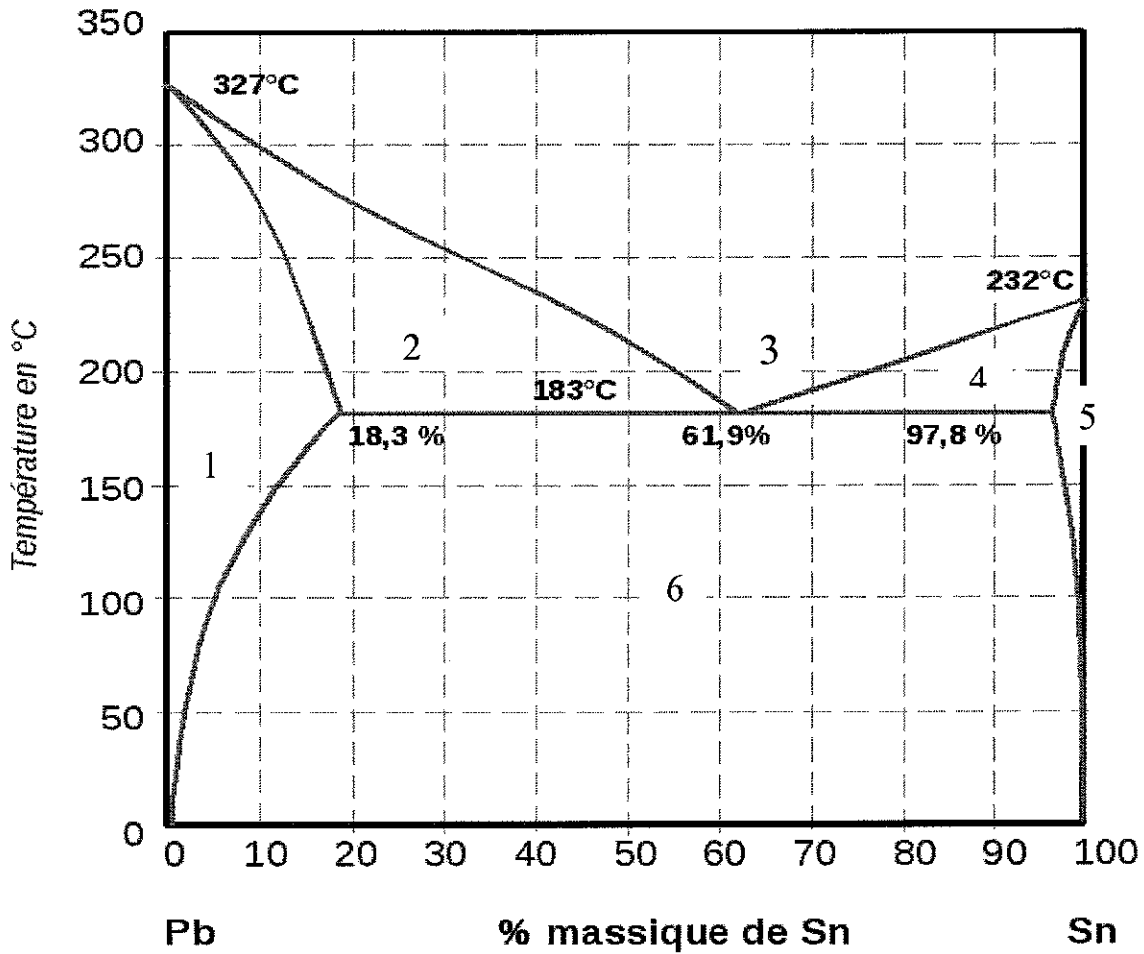
Dans le modèle des sphères dures, le contact s'effectue selon la grande diagonale du cube. Le contact a lieu entre un atome sur le sommet de la maille et un atome situé au centre d'un site tétraédrique, selon la diagonale du cube. Montrer que la relation entre a , arête du cube de la maille, et le rayon R des atomes s'écrit $a = \frac{8R}{\sqrt{3}}$

En déduire la valeur du rayon de l'atome d'étain, et le paramètre de maille du réseau cfc de l'étain, connaissant sa masse volumique $5,75 \text{ g.cm}^{-3}$ et sa masse atomique $118,7 \text{ g mol}^{-1}$.

On prendra $N_{av} = 6,02 \cdot 10^{23}$ pour valeur du nombre d'Avogadro.

DIAGRAMME DE PHASE

Considérons le diagramme binaire plomb-étain.



C-3 Indiquer dans chacune des 6 zones numérotées du diagramme quelles sont les espèces chimiques en présence, et leurs phases respectives (préciser si ce sont des solides purs, des liquides, des solutions solides ou des mélanges de phases).

C-4 Indiquer les phénomènes qui se passent en cours de refroidissement (température T en fonction du temps t) en partant d'un liquide contenant $w_{Sn} = 15\%$ en masse d'étain.

C-5 Quelle est la particularité du point situé à la composition $w_{Sn} = 61,9\%$ et à la température de 183°C ?

PARTIE D

CONSTANTE D'EQUILIBRE REDOX

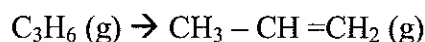
D-1 En solution aqueuse, à 25°C, $S_2O_8^{2-}$ réagit sur l'ion I^- pour donner I_3^- et SO_4^{2-} .
Equilibrer la réaction.

D-2 Calculer la constante d'équilibre de cette réaction rédox en fonction des concentrations. A 25°C situer la valeur de cette constante par rapport à 1. Indiquer l'intérêt de ces données pour un dosage des ions I^- et préciser les conditions opératoires d'un tel dosage.

PARTIE E

CINETIQUE DE REACTION EN PHASE GAZEUSE

La décomposition thermique du cyclopropane en propène, vers 500°C, se fait selon la réaction suivante en phase gazeuse :



Nous la noterons



E-1 Proposer un schéma de montage permettant de suivre la réaction.

Il est demandé d'examiner quelles grandeurs (physiques ou chimiques) sont adaptées pour contrôler et suivre la réaction. Par exemple, la mesure de la pression de gaz dans le réacteur vous semble-t-elle pertinente pour suivre la réaction ?

Des commentaires sur la sécurité de l'installation sont indispensables.

Le dispositif permettant de suivre une concentration en A ou B (ou les deux) sera lui aussi détaillé.

E-2 On réalise une expérience en plaçant dans une enceinte fermée de volume fixe $V=0,1$ L, à la température de 798 °K, une quantité de produit A gazeux de sorte que sa concentration vaut $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} . On suit alors la réaction au cours du temps t par un moyen approprié et les valeurs mesurées des concentrations en A lors de l'expérience sont reportées dans le tableau C1.

t (min)	0	5	10	15
(A) / mmol L^{-1}	1,5	1,24	1,00	0,83
\log_{10} (A) / mmol L^{-1}	0,18	0,093	0,00	-0,081

Tableau C1

Tracer sur un graphique la courbe de variation $\log_{10}(A)$ en fonction du temps. Commenter.

E-3 En supposant que la réaction est du premier ordre en A, et que la réaction inverse est pratiquement impossible, écrire la loi cinétique de variation de (A) en fonction du temps t.

Montrer que l'hypothèse d'ordre 1 est en accord avec les résultats observés en question E-2.

E-4 Calculer le temps de demi-réaction et la constante de vitesse k de la réaction à la température de 798 °K.

E-5 Indiquer le sens de variation de la vitesse si la température augmente.