



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

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

CONCOURS INTERNE DE RECRUTEMENT

DE TECHNICIENS DE LABORATOIRE
DES ECOLES NATIONALES DES MINES

SESSION 2007

ÉPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE DU 11 SEPTEMBRE 2007

**MESURES
ET ANALYSES CHIMIQUES**

(Durée : 2 heures - Coefficient : 2)

L'USAGE DE LA CALCULATRICE EST INTERDIT

S'il vous semble qu'une anomalie se soit glissée dans l'énoncé du sujet d'examen, veuillez la signaler sur votre copie et y faire part de vos commentaires pour la suite éventuelle des réponses aux questions posées.

TOUTE NOTE INFÉRIEURE A 8 SUR 20 EST ELIMINATOIRE

Concours interne de technicien de laboratoire
Spécialité mesures et analyses chimiques

Avant-propos à l'attention des candidats :

- *examen sans calculatrice,*
- *les exercices peuvent être traités dans n'importe quel ordre,*
- *numérotez les pages de votre copie d'examen,*
- *s'il vous semble qu'une anomalie se soit glissée dans l'énoncé du sujet d'examen, veuillez la signaler sur votre copie et y faire part de vos commentaires pour la suite éventuelle des réponses aux questions posées.*

Exercice 1

L'analyse élémentaire qualitative d'un composé du carbone a montré qu'il était formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Par ailleurs, l'oxydation totale de 23 g de ce composé a donné 44 g de dioxyde de carbone et 27 g d'eau et l'on a trouvé que sa masse molaire était voisine de 46 g.

1. Quelle est la formule moléculaire du corps considéré? (on prendra pour masses atomiques : C = 12, H = 1, O = 16)

Exercice 2

On plonge une lame d'argent dans une solution de chlorure d'or AuCl_3 . On observe que la lame d'argent se recouvre d'or métallique.

1. Identifier les ions de la solution de chlorure d'or.
2. Cette réaction est-elle une réaction d'oxydo-réduction? Justifier. Identifier les deux couples oxydant-réducteur.
3. Ecrire l'équation bilan de cette réaction. Quel est l'oxydant le plus fort, le réducteur le plus fort? Justifier.
4. Expliquer brièvement pourquoi on peut trouver de l'or dans la nature à l'état métallique.
5. On a utilisé pour la réaction 20 cm^3 d'une solution de chlorure d'or à la concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Lorsque la réaction est terminée, calculer la masse d'or déposée sur la lame et la concentration molaire des ions argent dans la solution (masse molaire de l'or, environ 200 g.mol^{-1}).

Exercice 3

On suppose qu'au chauffage, un élément métallique passe de la structure cubique centrée (arête du cube : 0,3 nm) à la structure cubique à faces centrées (arête du cube : 0,4 nm).

1. Calculer le volume moyen occupé par chaque atome pour chacune des deux structures.
2. En déduire si, au refroidissement, le passage de la structure cubique à faces centrées à la structure cubique centrée s'accompagne d'une dilatation ou d'une contraction et la quantifier.

Exercice 4

On suppose dans cet exercice que s'applique la loi des gaz parfaits. Une chambre à air de volume supposé constant, $V_c = 8,314 \text{ dm}^3$, contient initialement de l'air à $P_0 = 1 \text{ bar}$. On veut porter sa pression à $P_1 = 4 \text{ bar}$ à l'aide d'une pompe à main, opération se déroulant à température constante de l'atmosphère soit $26,85 \text{ °C}$. La pompe est constituée d'un cylindre de volume $V_p = 166,28 \text{ cm}^3$, dans lequel peut coulisser un piston. L'air est prélevé dans l'atmosphère à P_0 et refoulé dans la chambre à air à travers une valve qui permet de vider la totalité du cylindre. On rappelle que la constante des gaz parfaits est égale à $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et que $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

1. Après avoir calculé le nombre de moles d'air dans la chambre à air, avant et après gonflage, déterminer le nombre de coups de pompe nécessaire pour gonfler la chambre à air jusqu'à la pression P_1 .
2. Plus généralement, quelle est la pression dans la chambre à air après k coups de pompe ? Vérifier alors votre réponse à la question 1.

Problème : Autour de l'eau oxygénée...

Données préliminaires :

Le peroxyde d'hydrogène, plus communément appelé « eau oxygénée » est la molécule de formule H_2O_2 .

On rappelle qu'à 298 K le volume molaire d'un gaz parfait est $V_m = 24 \text{ L}$.

Potentils standards (donnés en fonction du pH de la solution) :

$$E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 - 0,06\text{pH}$$

$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 - 0,06\text{pH}$$

$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06\text{pH}$$

$$E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,06\text{pH}$$

$$E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 - 0,096\text{pH}$$

Dismutation de l'eau oxygénée

- 1) Ecrire les demi-équations d'oxydo-réduction correspondant aux couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$.
- 2) Montrer que l'eau oxygénée n'est pas stable thermodynamiquement. Ecrire l'équation bilan correspondant à la réaction spontanée attendue. Cette réaction s'appelle dismutation : définir ce terme. Pouvez-vous en donner un autre exemple ?
- 3) On considère une solution d'eau oxygénée contenant 34 g de H_2O_2 par litre. Quel volume de dioxygène à température ambiante produirait sa décomposition totale selon l'équation-bilan de la question précédente ?
- 4) En réalité, il est possible de conserver relativement longtemps de l'eau oxygénée : pourquoi ?

Dosage par le permanganate

- 5) Est-il possible de doser le peroxyde d'hydrogène à l'aide d'une solution de permanganate ? Justifier. Ecrire l'équation-bilan correspondante.
- 6) Quelle autre réaction est thermodynamiquement possible ? Pourquoi ne gêne-t-elle pas ?

- 7) En déduire un protocole expérimental simple pour doser une solution de concentration C_1 en H_2O_2 et de volume V_1 à l'aide d'une solution de concentration C_2 en permanganate.

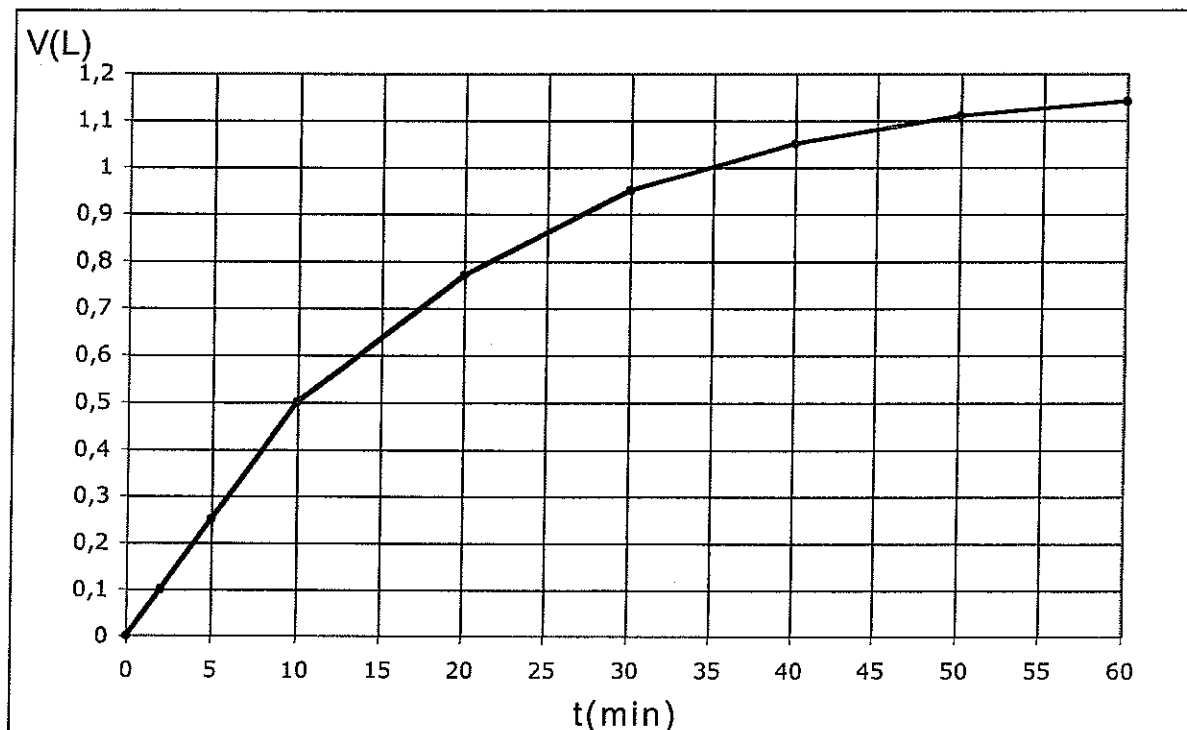
Nous allons chercher à étudier la cinétique de dismutation d'une solution d'eau oxygénée. Pour cela nous nous plaçons dans des conditions où la réaction se fait relativement rapidement.

- 8) Citer deux moyens d'accélérer une réaction.
9) Définir la vitesse de la réaction de dismutation.
10) Montrer qu'il est possible d'utiliser le dosage du peroxyde d'hydrogène par le permanganate tel que décrit à la question 7 pour suivre la cinétique de la réaction. Quelles précautions expérimentales faut-il prendre pour que la méthode soit valide ?

Une autre méthode consiste à suivre le dégagement de dioxygène, c'est l'option qui sera choisie dans la suite.

- 11) Proposer un montage simple qui permette de suivre la quantité de dioxygène produite au cours de la réaction.

Nous considérons une solution de volume $V=1L$ d'eau oxygénée contenant $5 \cdot 10^{-2}$ mole de H_2O_2 à la date $t=0$. Le relevé du volume de dioxygène dégagé en fonction du temps donne le résultat suivant :



- 12) A l'aide du graphique, déterminer en unités $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ la vitesse initiale de la réaction et sa vitesse à $t=1/2h$.