



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

CONCOURS EXTERNE POUR LE RECRUTEMENT DE TECHNICIENS SUPÉRIEURS DE L'INDUSTRIE ET DES MINES

SESSION 2011



ÉPREUVE ÉCRITE D'ADMISSIBILITÉ DU 23 FÉVRIER 2011



CHIMIE



(Durée : 3 heures - Coefficient : 2)

L'usage d'une calculatrice de poche est autorisé (standard, programmable ou alphanumérique) à condition qu'elle soit autonome et qu'elle ne comporte ni dispositif d'impression, ni dispositif externe de stockage d'information (cassette, bandes magnétiques, etc...).

Les notices de fonctionnement ne sont pas autorisées.

Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction ; si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

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.

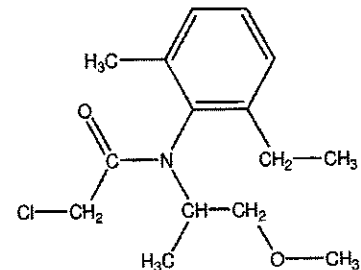
TOUTE NOTE INFÉRIEURE À 6 SUR 20 EST ÉLIMINATOIRE

Partie I : Généralités sur les polluants

Les polluants industriels et domestiques sont classés en fonction de leur nocivité et de leur impact sur l'environnement. Parmi ces polluants, on trouve des insecticides, des fongicides, des herbicides, des retardateurs de flamme, des solvants chlorés, des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des métaux lourds...

On ne s'intéresse dans cette première partie, qu'à un nombre limité de composés :

- A- Le benzène,
- B- Le 1,2-dichloroéthane,
- C- Le pentachlorophénol,
- D- Le trichloroéthylène ou 1,1,2-trichloroéthène,
- E- Le tétrachlorure de carbone ou tétrachlorométhane,
- F- Le métolachlore dont la formule semi-développée est représentée ci-contre.



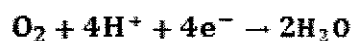
- I.1. Ecrire les formules semi-développées des molécules A à D.
- I.2. Donner les configurations électroniques des atomes de carbone C (Z = 6) et de chlore Cl (Z = 17).
- I.3. Donner la représentation de Lewis de la molécule E puis le type de géométrie spatiale de cette molécule selon la méthode VSEPR. En faire la représentation. Cette molécule est-elle polaire ? Justifier brièvement.
- I.4.a. Identifier le(s) carbone(s) asymétrique(s) présent(s) dans la molécule F.
- I.4.b. Représenter et nommer les deux configurations absolues possibles du (des) atome(s) de carbone asymétrique.

Partie II : Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) d'une eau usée

Les matières organiques rejetées dans les effluents liquides par les particuliers et les entreprises sont responsables de la baisse du taux de dioxygène contenu dans l'eau, car elles consomment du dioxygène pour leur oxydation.

Pour estimer la teneur en ces matières, on procède à une oxydation par voie chimique. La D.C.O. est le résultat exprimé en mg de dioxygène nécessaire à l'oxydation d'un litre d'effluent.

La demi-équation d'oxydoréduction correspondant à la réduction du dioxygène est :



On porte à ébullition pendant une heure un mélange contenant $V_1 = 10,00 \text{ mL}$ de l'eau à analyser et $V_2 = 5,00 \text{ mL}$ de solution de dichromate de potassium de concentration $C_2 = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On y a ajouté l'acide nécessaire à la réaction, ainsi qu'un catalyseur, sans modifier le volume de 15,00 mL.

On mesure alors par une méthode spectrophotométrique la concentration de dichromate restant. On trouve $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_f = 1,60 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- II.1. Ecrire la demi équation d'oxydoréduction mettant en jeu le couple $\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}$.

II.2. Déterminer la concentration initiale $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_i$ du dichromate dans le mélange à ébullition.

II.3. Déterminer la quantité de matière n de dichromate ayant réagi.

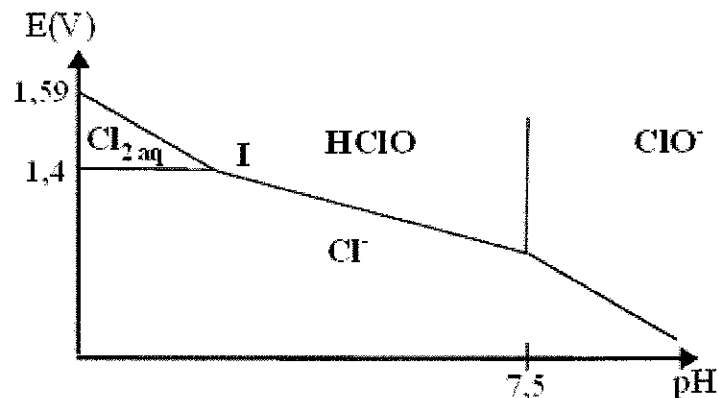
II.4. En comparant les demi-équations relatives aux couples $\frac{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{\text{Cr}^{3+}}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, montrer que si il faut n moles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pour oxyder la quantité de matière réductrice présente dans l'eau étudiée, il faudrait $\frac{3}{2}n$ moles de dioxygène pour oxyder la même quantité.

II.5. En déduire la DCO de l'eau étudiée.

Donnée : masse molaire de l'oxygène : $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Partie III : Utilisation du chlore dans le traitement des eaux

On considère le diagramme potentiel-pH du chlore.



Données à 25°C :

Potentiels standards E^0 des couples d'oxydoréduction :

$\text{ClO}^-/\text{Cl}^- : 0,89 \text{ V}$; $\text{HClO}/\text{Cl}_2 : 1,59 \text{ V}$; $\text{Cl}_2/\text{Cl}^- : 1,40 \text{ V}$; $\text{Na}^+/\text{Na} : -2,7 \text{ V}$

A $\text{pH} = 7$, le potentiel apparent des couples :

$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} : 0,81 \text{ V}$; $\text{H}^+/\text{H}_2 : -0,42 \text{ V}$

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$$

On donne les couples I_2/I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

$1 \text{ Faraday} = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III.1.a. Donner le nom et le degré d'oxydation de l'élément chlore dans les différentes espèces figurant dans le diagramme potentiel-pH.

III.1.b. Que représente la valeur 7,5 sur l'axe pH ?

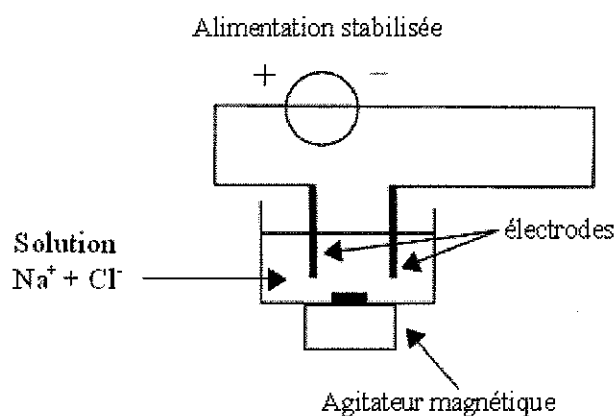
III.1.c. Ecrire la demi-équation d'oxydo-réduction correspondant au couple HClO/Cl_2 .

III.1.d. A l'aide de la loi de Nernst, exprimer le potentiel du couple HClO/Cl_2 , E en fonction du pH.

III.1.e. Le diagramme potentiel-pH a été construit pour des concentrations en oxydant et en réducteur égales à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Retrouver l'équation de la frontière entre les deux espèces HClO et Cl_2 .

III.1.f. Déterminer le pH du point I.

III.2. L'électrochloration est une application de l'électrolyse qui permet de produire sur place les produits nécessaires à la désinfection et à la production d'eau potable. On évite ainsi le stockage sur site et le transport de produits dangereux. On se propose d'étudier le principe de ce procédé au laboratoire à l'aide du montage ci-dessous :



III.2.a. On considère que les électrodes sont inertes chimiquement. Quelles sont toutes les réactions susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode ?

III.2.b. A l'aide des potentiels standards, prévoir les réactions qui devraient avoir lieu à chaque électrode.

III.2.c. En fait, en raison de problèmes cinétiques, on observe à l'anode la formation de dichlore et à la cathode un dégagement de dihydrogène et la formation d'ions hydroxyde HO^- . Ecrire les équations des réactions ayant effectivement lieu.

III.2.d. Les deux compartiments, anodique et cathodique, n'étant pas séparés et le milieu constamment agité, il se produit la dismutation du dichlore en milieu basique.

III.2.d.α. D'après le diagramme $E = f(\text{pH})$, quelles sont les deux espèces chlorées stables en milieu basique.

III.2.d.β. En déduire l'équation de la réaction de dismutation.

III.2.d.γ. Comment appelle-t-on, dans la pratique, la solution ainsi formée ?

III.3. On réalise l'électrolyse d'un volume $V = 200 \text{ mL}$ d'une solution saturée de chlorure de sodium en imposant un courant constant d'intensité $I = 0,500 \text{ A}$ pendant $\Delta t = 30 \text{ min}$.

III.3.1. Calculer la quantité d'électricité Q circulant dans l'électrolyseur en 30 minutes.

III.3.2. En déduire la quantité de matière d'électrons qui circulent.

III.3.3. Calculer la quantité de matière théorique de dichlore $n(\text{Cl}_2)_{\text{TH}}$ formé à l'anode.

III.3.4. Au bout de 30 minutes d'électrolyse, on dose les ions hypochlorites réellement formés. Pour cela, on prélève un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution. On les verse dans une solution d'iodure de potassium en excès légèrement acidifiée. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume versé pour atteindre l'équivalence est $V_{\text{teq}} = 3,4 \text{ mL}$.

III.3.4.a. Ecrire l'équation de la réaction de formation du diiode.

III.3.4.b. Ecrire l'équation de la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfates.

III.3.4.c. Calculer la quantité $n(\text{ClO}^-)$ d'ions hypochlorites formés.

III.3.4.d. En déduire la quantité de matière de dichlore réellement formé $n(\text{Cl}_2)_{\text{F}}$ à l'anode au cours de cette électrolyse.

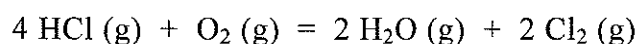
III.3.4.e. En déduire le rendement η de l'électrolyse.

Partie IV : Valorisation du chlorure d'hydrogène produit lors des synthèses organiques

Données :

	HCl (g)	Cl ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (g)
$\Delta_f H^\circ$ (298 K) kJ.mol ⁻¹	- 92,34	0	0	- 241,94
S° (298 K) J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	186,77	223,06	205,1	188,82

Certaines synthèses organiques produisent du chlorure d'hydrogène qui doit être traité à la sortie du réacteur. La valorisation du chlorure d'hydrogène obtenu peut être réalisée en utilisant la réaction de Deacon :



IV.1. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K.

IV.2. Calculer la variation d'entropie standard à 298 K.

IV.3. Exprimer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température (on se placera dans le cadre de l'approximation d'Ellingham).

IV.4. Calculer la constante d'équilibre K° à 750 K.

IV.5. Sous une pression de 1 bar, maintenue constante, à la température de 750 K, on mélange une mole de dioxygène et 4 moles de chlorure d'hydrogène.

Montrer que l'avancement à l'équilibre vaut 0,684 mol. En déduire la composition du système à l'équilibre.

IV.6. Indiquer et justifier dans quel sens évolue cet équilibre, si :

IV.6.a. On augmente la température, la pression étant maintenue constante ;

IV.6.b. On augmente la pression, la température étant maintenue constante ;

IV.6.c. On introduit une faible quantité d'air, la pression et la température étant maintenues constantes.

Partie V : Utilisation de l'ozone pour le traitement des eaux

Certains produits polluants sont éliminés par des traitements chimiques oxydants. L'un d'eux consiste en un traitement à l'ozone O_3 . On étudie la cinétique de décomposition de l'ozone en dioxygène $2 O_{3(g)} \rightarrow 3 O_{2(g)}$ pour laquelle on propose le mécanisme suivant :

Etape 1 : $O_3 = O_2 + O$ équilibre rapide de constante d'équilibre K_C

Etape 2 : $O_3 + O \xrightarrow{k_2} 2 O_2$ étape cinétiquement déterminante

- V.1.** Exprimer la constante d'équilibre K_C en fonction des concentrations en ozone, en dioxygène et en oxygène atomique [O].
- V.2.** Exprimer la vitesse de la réaction v en fonction de $[O_3]$, $[O_2]$, de la constante de vitesse k_2 et de la constante d'équilibre K_C .
- V.3.** Comment évolue cette vitesse avec la concentration en dioxygène ? Comment qualifie-t-on alors le dioxygène ?
- V.4.** La réaction de décomposition de l'ozone peut être catalysée par le monoxyde d'azote NO ou le chlore atomique Cl. Définir la notion de catalyseur en indiquant en particulier un facteur de la réaction sur lequel il influe et un autre sur lequel il n'influe pas.
- V.5.** Comment sont produits ces catalyseurs et quelle est la conséquence de ce phénomène dans notre vie quotidienne ?