



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

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

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

SESSION 2008

EPREUVE ECRITE n°4 du mercredi 6 février 2008

**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 pas de dispositif d'impression, ni de 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.

**TOUTE NOTE INFÉRIEURE A 6 SUR 20 EST ELIMINATOIRE.**

## Autour de l'eau

Les différentes parties de ce problème sont largement indépendantes et dans chaque partie de nombreuses questions sont indépendantes.

### Partie I : Structure de l'eau

I.1. Donner la configuration électronique des atomes constitutifs de la molécule d'eau. En déduire le nombre d'électrons de valence de ces atomes. En déduire leur représentation de Lewis.  
On donne pour l'hydrogène  $Z = 1$  et pour l'oxygène  $Z = 8$ .

I.2. Représenter le schéma de Lewis de la molécule d'eau et donner sa structure géométrique en utilisant la théorie VSEPR.

I.3. Justifier par la théorie VSEPR que l'angle de la molécule d'eau n'est pas de  $109,47^\circ$  mais de  $104,5^\circ$ .

I.4. Justifier qualitativement le caractère polaire de la liaison OH.

I.5. On donne les températures d'ébullition de l'eau et des homologues de l'eau sous la pression de 1 bar :

	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> Se	H <sub>2</sub> Te
Teb(°C)	100	-61	-42	-2

Comment justifier l'anomalie observée pour l'eau ? Expliquer.

### Partie II : Utilisation de la vapeur d'eau dans la préparation de dihydrogène combustible dans une PAC (pile à combustible)

Données :

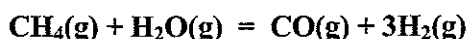
Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

A 298 K	CO (g)	H <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (g)	CH <sub>4</sub> (g)
$\Delta_f G^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	-137,2	0	-228,6	-50,3

$\Delta_f G^0$  enthalpie libre standard de formation du corps pur.

Dans une pile à combustible PAC, le comburant et le combustible sont fournis au fur et à mesure de leur consommation. La pile peut alors fonctionner indéfiniment pourvu que l'approvisionnement soit assuré. Le comburant est du dioxygène.

Le combustible est un aspect important de cette technologie. Le méthane (CH<sub>4</sub>) peut être utilisé comme combustible primaire dans les PAC. L'obtention d'un bon rendement nécessite au préalable la transformation du méthane en dihydrogène, combustible secondaire qui intervient dans la réaction d'oxydoréduction. Cette transformation a lieu dans un reformeur, réacteur qui vient se mettre en amont de la PAC. (Une telle installation est actuellement utilisée à New York en cas de demande accrue en électricité). La production du dihydrogène a lieu par la réaction dite de reformage à la vapeur dont l'enthalpie standard vaut  $\Delta H^\circ = 205,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  à 298 K :



II.1.

II.1.a. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298K ; que déduire de sa valeur ?

II.1.b. Calculer l'entropie standard de la réaction à 298K ; que déduire de son signe ?

II.1.c. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 298 K. Conclure.

**II.2.** Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur la synthèse du dihydrogène ? On fera une prévision qualitative. Comment varie le rendement de la réaction ?

**II.3.** Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur la synthèse du dihydrogène ? On fera une prévision qualitative. Comment varie le rendement de la réaction ?

**II.4.** La réaction est réalisée sous 1 bar à  $T = 1073$  K en présence d'un catalyseur à base de nickel.

**II.4.a.** Justifier ce choix de température et de pression.

**II.4.b.** La constante d'équilibre vaut alors  $K = 16$ . On part d'un mélange équimolaire en méthane et en eau.

**II.4.b.i.** Exprimer les pressions partielles à l'équilibre  $P_{H_2}$ ,  $P_{H_2O}$ ,  $P_{CH_4}$  en fonction de  $P_{CO}$  et de la pression totale.

**II.4.b.ii.** Calculer ces pressions partielles.

**II.4.b.iii.** Donner une expression littérale du rendement en dihydrogène en fonction de  $P_{H_2}$  et de la pression totale. Calculer ce rendement.

### Partie III : L'eau en chimie organique

L'hydratation des alcènes en présence d'acide sulfurique permet de préparer des alcools.

**III.1.** Donner la formule semi-développée du butan-2-ol.

**III.2.** La molécule de butan-2-ol est chirale.

**III.2.a.** Qu'appelle-t-on molécule chirale ? Quelle propriété physique présente une substance chirale ?

**III.2.b.** Quelle est la cause de la chiralité d'une molécule de butan-2-ol ? Donner une représentation spatiale de chacun des deux énantiomères. On précisera pour chaque énantiomère sa configuration absolue.

**III.3.** On veut fabriquer le butan-2-ol par hydratation d'un alcène.

**III.3.a.** A partir de quel alcène (A) peut-on obtenir uniquement le butan-2-ol ?

**III.3.b.** Cet alcène présente une isomérisation de configuration. Donner la représentation spatiale et le nom de chacun des isomères de (A).

**III.3.c.** L'hydratation de l'un ou l'autre des isomères de l'alcène (A) conduit au même mélange. Ce mélange contient les deux énantiomères du butan-2-ol. Dans quelles proportions se trouvent ces deux énantiomères dans le mélange ? Comment appelle-t-on un tel mélange ? Ce mélange possède-t-il la même propriété physique qu'une substance chirale ?

**III.3.d.** Les molécules de l'un ou l'autre énantiomère du butan-2-ol peuvent exister sous différentes conformations. Qu'appelle-t-on conformations d'une molécule ? A quelle particularité de la liaison entre deux atomes de carbone est due l'existence de ces différentes conformations ? Citer le nom de deux conformations particulières que peut avoir une molécule telle que celle du butan-2-ol.

**III.4.** Le butan-2-ol peut être également obtenu par hydratation d'un autre alcène (B). Par contre un deuxième alcool (D) se forme en même temps que le butan-2-ol.

**III.4.a.** Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcène (B).

**III.4.b.** Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcool (D).

**III.4.c.** Donner le mécanisme d'hydratation d'un alcène en milieu acide. Justifier la formation de deux alcools et l'obtention majoritaire du butan-2-ol.

**Données :**

**Numéro atomiques :** Oxygène O : Z = 8 ; Carbone C : Z = 6 ; Hydrogène H : Z = 1

#### **Partie IV : Epuration biologique des eaux**

Dans les écosystèmes (rivières, plans d'eaux, stations d'épuration biologique des eaux usées...) les bactéries dites hétérotrophes, pour assurer leur maintenance et se développer, utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie. L'énergie est produite par une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une partie des composés organiques est oxydée en donnant du dioxyde de carbone et de l'eau.

En milieu anoxique (en absence de dioxygène), la plupart des bactéries hétérotrophes a la faculté de remplacer le dioxygène par des ions nitrate qui sont alors réduits en ions nitrite puis en diazote. Ceci constitue la phase de dénitrification de l'effluent, étape d'importance croissante en raison de l'augmentation de la teneur en ions nitrate de nombreuses eaux prévues pour la consommation.

Dans l'étude proposée, l'éthanol (formule  $C_2H_5OH$ ) représente la matière organique.

##### **IV.1.**

**IV.1.a.** Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote dans l'ion nitrate.

**IV.1.b.** Ecrire la demi-équation électronique du couple  $NO_3^- / N_2$  dans le sens de la réduction.

##### **IV.2.**

**IV.2.a.** Indiquer le nombre d'oxydation du carbone lié à l'atome d'oxygène dans la molécule d'éthanol et dans la molécule de dioxyde de carbone.

**IV.2.b.** Ecrire la demi-équation électronique du couple  $CO_2 / C_2H_5OH$  dans le sens de l'oxydation.

**IV.3.** En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par l'ion nitrate. Cette réaction conduit à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et de diazote.

**IV.4.** Un effluent aqueux de volume égal à  $V_0 = 10 \text{ m}^3$  contient  $C_1 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$  d'ions nitrate. Quelle masse minimale ( $m_e$  exprimée en kg) d'éthanol doit-on utiliser pour transformer la totalité des ions nitrate de cet effluent en diazote ?

**Données :**

**Masse molaire atomique des éléments exprimée en  $\text{g.mol}^{-1}$**  H : 1,0 ; O : 16,0 ; C : 12,0 ; N : 14,0 ;

**Electronégativité des éléments :** C : 2,5 ; H : 2,1 ; O : 3,5

#### **Partie V : Traitement des eaux d'une piscine**

Pour abaisser le pH des eaux d'une piscine, on utilise une poudre appelée « pH moins » qui contient du bisulfate de sodium, nom commun de l'hydrogénosulfate de sodium, de formule  $NaHSO_4$ . On veut déterminer le pourcentage massique d'hydrogénosulfate de sodium contenu dans cette poudre. On considère que les propriétés acido-basiques de la poudre sont dues uniquement à la présence d'ions hydrogénosulfates  $HSO_4^-$  appartenant au couple  $HSO_4^- / SO_4^{2-}$ .

On dissout  $m = 1,00 \text{ g}$  de la poudre dans la quantité suffisante d'eau distillée pour obtenir un volume  $V = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution notée S.

**V.1.** Préciser le matériel utilisé pour cette préparation.

**V.2.** On prélève un volume  $V_A = 20,0 \text{ mL}$  de S que l'on titre par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_B = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$  en utilisant un pH-mètre.

Le volume à l'équivalence est  $V_{BE} = 14,8 \text{ mL}$ .

V.2.a. Faire un schéma annoté du dispositif de titrage.

V.2.b. Ecrire l'équation de la réaction de titrage.

V.2.c. Déterminer la concentration en ions hydrogénéosulfate dans la solution S.

V.2.d. Déterminer la masse d'hydrogénéosulfate de sodium contenu dans la solution S. En déduire le pourcentage massique en hydrogénéosulfate de sodium dans la poudre.

**Données :**

**Masse molaire atomique des éléments exprimée en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  H : 1,0 ; O : 16,0 ; S : 32,1 ; Na : 23,0**