



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

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

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

SESSION 2009

ÉPREUVE ÉCRITE n°4
du mercredi 25 février 2009

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 À 6 SUR 20 EST ÉLIMINATOIRE.

Les différents exercices de ce sujet sont indépendants et, dans chaque exercice, de nombreuses questions sont indépendantes.

Exercice I : Structure du dioxyde de soufre

I.1. Donner la configuration électronique des atomes de soufre et d'oxygène dans leur état fondamental. En déduire le nombre d'électrons de valence de ces atomes.

On donne pour l'oxygène $Z = 8$ et pour le soufre $Z = 16$.

I.2. Dans quelle colonne l'élément soufre se situe-t-il dans la classification périodique ?

I.3. Proposer une représentation de LEWIS faisant apparaître le minimum de charges partielles pour le dioxyde de soufre SO_2 .

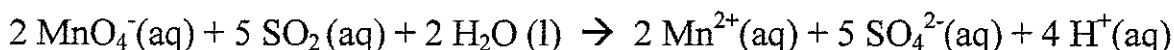
I.4. En utilisant le modèle VSEPR (géométrie des molécules poly-atomiques), prévoir la géométrie de SO_2 .

Exercice II : Analyse de l'air et de rejets industriels

A. Pollution au dioxyde de soufre

La norme fixée par la CEE pour la teneur massique en $\text{SO}_2(\text{g})$ dans l'atmosphère est égale à $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Un capteur pompe de l'air atmosphérique qui, après avoir été filtré pour être dépoussiéré, est envoyé dans un piège à $\text{SO}_2(\text{g})$ contenant de l'eau distillée. Le piège à dioxyde de soufre contient 150 mL d'eau distillée. L'opération est interrompue après dissolution de la totalité du dioxyde de soufre contenu dans un volume $V_A = 2,00 \text{ m}^3$ d'air.

On titre la solution aqueuse obtenue avec une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ selon la réaction d'équation :



Le volume de solution de permanganate versé à l'équivalence est $V = 14,4 \text{ mL}$.

II.A.1. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux couples $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$.

II.A.2. Retrouver l'équation de la réaction de titrage.

II.A.3. Compléter le schéma du dispositif utilisé pour le titrage, **en annexe à rendre avec la copie**.
Comment repère-t-on l'équivalence expérimentalement ?

II.A.4. Calculer la quantité $n(\text{SO}_2)$, exprimée en moles, de dioxyde de soufre contenu dans la solution titrée.

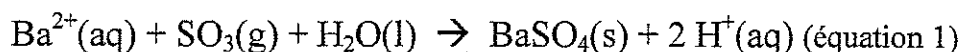
II.A.5. Calculer la teneur massique t , exprimée en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, en dioxyde de soufre dans l'air atmosphérique analysé. Commenter.

On donne les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{S}) = 32,1$; $M(\text{O}) = 16,0$.

B. Teneur en soufre de rejets industriels

On désire déterminer la concentration massique totale en élément soufre dans les rejets gazeux d'une usine produisant de l'acide sulfurique. Les gaz rejetés contiennent essentiellement du dioxyde et du trioxyde de soufre. Captés à la sortie du dernier étage du réacteur industriel, ils traversent une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et de nitrate de baryum $[\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NO}_3^-(\text{aq})]$ tous les deux en excès. A la sortie de la solution aqueuse, les traces de composés soufrés sont négligeables. Un précipité blanc de sulfate de baryum s'est formé dans le bac contenant la solution aqueuse; il est rincé, séché et pesé. La masse de précipité est $m = 225 \text{ mg}$ lorsque $V = 150 \text{ m}^3$ de gaz rejetés ont barbotés dans la solution aqueuse.

Le trioxyde de soufre, présent dans les rejets gazeux, réagit avec les ions baryum suivant l'équation :



II.B.1. Le dioxyde de soufre est oxydé par le peroxyde d'hydrogène. Ecrire l'équation de la réaction entre le dioxyde de soufre et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (équation 2).
On donne les couples $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

II.B.2. Ecrire l'équation de la réaction de précipitation entre les ions baryum et les ions sulfates SO_4^{2-} (équation 3).

II.B.3.1. Déterminer la quantité de matière n_1 , exprimée en moles, de sulfate de baryum formé.

II.B.3.2. Déduire des équations 1, 2 et 3 la quantité n_2 d'élément soufre présent dans les rejets industriels.

II.B.3.3. En déduire la masse m_s d'élément soufre contenu dans 1 m^3 de gaz rejetés.

On donne les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$M(\text{S}) = 32,1 \quad ; \quad M(\text{O}) = 16,0 \quad ; \quad M(\text{Ba}) = 137,0.$$

Exercice III : Procédé de traitement d'un effluent gazeux chargé en composés organiques volatils

Les procédés destructifs aboutissent à l'oxydation en dioxyde de carbone et eau des molécules organiques (si celles-ci ne contiennent que les éléments C, H et O). Nous nous intéresserons ici à un procédé destructif : l'incinération ou oxydation à haute température.

Données :

- Toutes les équations bilans seront écrites en respectant les règles de l'IUPAC : les coefficients stœchiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
- Masse molaire atomique des éléments exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,008 ; O : 16,000 ; C : 12,011 ; N : 14,007 ;
- Composition molaire de l'air : 21% de dioxygène et 79% de diazote.
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- $T(\text{K}) = \theta (\text{°C}) + 273,15$.

- L'air se comporte comme un mélange de gaz parfaits.
- Tous les gaz (ou vapeurs) sont parfaits.
- L'incinérateur et l'échangeur de chaleur sont parfaitement calorifugés et fonctionnent de façon isobare.

Propriétés thermodynamiques dans l'état gaz parfait des divers composés

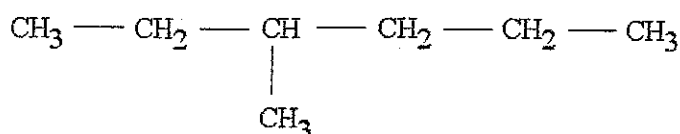
Composé	Ethanol	Heptane	Dioxygène	Diazote	Dioxyde de carbone	Eau
$\Delta_f H^\circ$ à 25°C (J.mol ⁻¹)	- 234 950	- 187 650	0	0	-393 510	-241 810
C_p moyen (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	105	156	32,7	30,6	48,7	37,2

L'effluent A à traiter est constitué par de l'air sec pollué par des vapeurs d'heptane (C₇H₁₆) et d'éthanol (C₂H₅OH). Il est initialement à $\theta_1=25$ °C et à $P_1 = 1$ bar, sa teneur en heptane est égale à 20,041 g.m⁻³ et celle en éthanol est égale à 4,607 g.m⁻³.

A. Composés organiques volatils

III.A.1. Donner la formule semi-développée puis l'écriture topologique de l'heptane.

III.A.2. Un isomère de l'heptane a pour formule



III.A.2.1. Quel est le nom de ce composé en nomenclature systématique ?

III.A.2.2. Cette molécule possède-t-elle un carbone asymétrique ? Représenter le stéréo-isomère S en perspective de Cram.

III.A.3. En Europe, 46% de l'éthanol est fabriqué par addition d'eau sur l'éthylène.

Ecrire l'équation de la transformation chimique correspondante puis donner le mécanisme d'hydratation d'un alcène en milieu acide.

B. Traitement d'un effluent gazeux

III.B.1. Calculer par m³ d'effluent A : le nombre de moles d'heptane, d'éthanol, de diazote et de dioxygène.

III.B.2. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation par le dioxygène de la vapeur d'heptane en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C.

III.B.3. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydation par le dioxygène de la vapeur d'éthanol en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C.

III.B.4. L'installation traite, en régime stationnaire, $54\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ d'effluent A. Les réactions d'oxydation de l'heptane et de l'éthanol sont totales. Établir, **pour une seconde de fonctionnement**, le bilan matière de l'installation. Ce bilan matière consiste à déterminer le nombre de moles de chaque composé à l'entrée et à la sortie de l'incinérateur.
Compléter le tableau en annexe à rendre avec la copie.

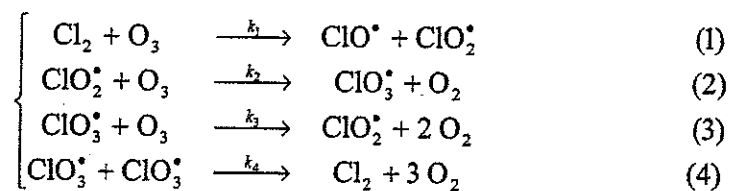
III.B.5. En considérant que l'effluent A entre à 25°C dans l'incinérateur, déterminer sa température à la sortie.

Exercice IV : Décomposition de l'ozone atmosphérique

L'atmosphère est la couche gazeuse entourant le globe terrestre sur une hauteur comprise entre 500 et 1000 km (néanmoins, l'essentiel de sa masse totale se trouve à une altitude inférieure à 30 km).

L'air atmosphérique est un mélange de gaz dont les constituants essentiels sont le diazote et le dioxygène. À ces deux constituants s'ajoutent en quantités variables, mais faibles, d'autres gaz dont l'ozone O_3 . Cet ozone forme une fine couche protectrice, permettant de filtrer des rayonnements nocifs arrivant sur Terre.

Il y a une vingtaine d'années, on a commencé à soupçonner les chlorofluorocarbures (CFC) d'accroître la destruction de l'ozone atmosphérique. En effet, la vitesse de décomposition de l'ozone est fortement accrue en présence de dichlore. Le mécanisme proposé est le mécanisme de réaction en chaîne suivant :



(Le radical ClO^\bullet formé dans (1) se détruit sans participer à la propagation de la chaîne)

IV.1. Rappeler les différentes étapes, ainsi que leur signification, que comporte un mécanisme de réaction en chaîne. Identifiez-les dans le mécanisme ici proposé.

IV.2. Donner l'équation de la réaction globale de décomposition de l'ozone.

IV.3. La loi de vitesse obtenue à partir de ce mécanisme peut s'écrire :

$$v = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{O}_3]^{3/2}$$

Justifier alors le rôle catalytique du dichlore dans la décomposition de l'ozone.

IV.4. On définit la longueur moyenne de chaîne, notée l par :

$$l = \frac{\text{vitesse globale de décomposition de } O_3}{\text{vitesse d'initiation}}$$

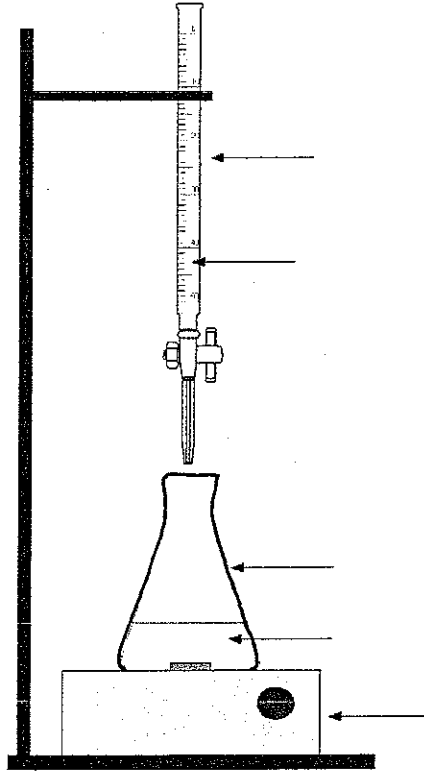
Déterminer l'expression de la longueur de chaîne l en fonction de $[O_3]$, $[Cl_2]$ et des k_i ($i = 1, 2, 3$ ou 4). Quelle est l'influence de $[Cl_2]$ sur cette longueur de chaîne ?

IV.5. Montrer, en utilisant la relation du IV.3 que la réaction globale obéit à la loi d'Arrhénius. En déduire l'expression de son énergie d'activation en fonction des énergies d'activation des différentes étapes.

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

Attention cette annexe ne doit comporter aucun nom ni signe distinctif

II.A.3



III.B.4

	ENTREE	SORTIE
$n(\text{O}_2)$		
$n(\text{N}_2)$		
$n(\text{C}_7\text{H}_{16})$		
$n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$		
$n(\text{CO}_2)$		
$n(\text{H}_2\text{O})$		