



Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

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

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 2010

ÉPREUVE ÉCRITE n°4
du mercredi 10 mars 2010

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.

Dans la nature, le zinc (Zn) se rencontre dans la blende, minerai constitué essentiellement de sulfure de zinc solide ZnS(s). Pour récupérer le métal zinc Zn(s), dont la principale utilisation est l'élaboration de l'acier zingué, la blende subit des transformations physico-chimiques.

La blende est transformée en calcine (constituée principalement de ZnO(s)) au moyen d'une opération appelée grillage. La calcine est alors traitée par hydrométallurgie pour obtenir le métal zinc quasiment pur.

Les différentes parties de ce sujet sont indépendantes et, dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes.

Données :

Rayons ioniques : $r(\text{Zn}^{2+}) = 74 \text{ pm}$ et $r(\text{S}^{2-}) = 184 \text{ pm}$.

Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : Zn : 65,4 ; S : 32,1 ; O : 16,0 ; N : 14,0

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$;

Constante de Faraday : $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$.

Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

Enthalpies standard de formation et entropies standard :

| Composés à 298 K | ZnS _(s) | ZnO _(s) | O _{2(g)} | SO _{2(g)} |
|---|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ | -202,92 | -347,98 | 0 | -296,90 |
| $S_m^0 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$ | 57,74 | 43,51 | 205,03 | 248,53 |

Partie I : Le zinc et la blende

Le numéro atomique du zinc est $Z = 30$.

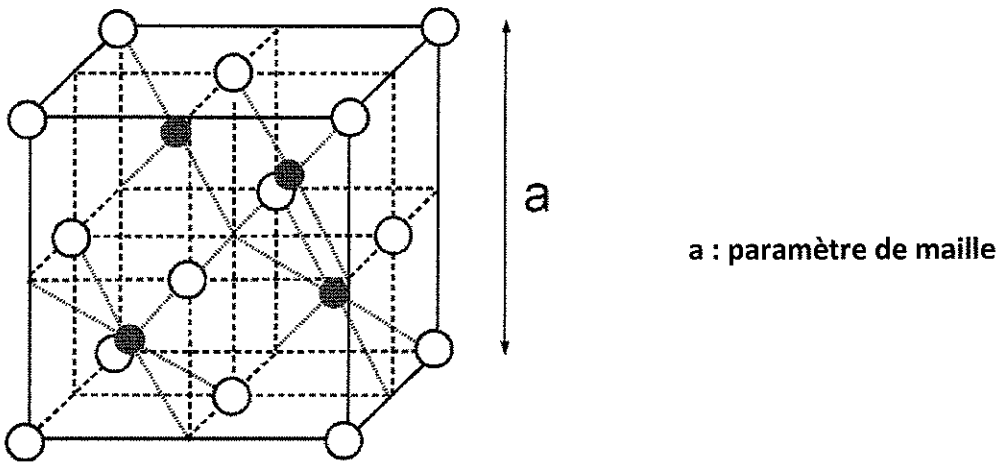
L'élément zinc possède 5 isotopes naturels : ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn et ^{70}Zn .

I.1. Donner la définition du terme isotope.

I.2. Déterminer les nombres de protons et de neutrons présents dans le noyau ^{68}Zn .

I.3. Donner la configuration de l'atome de zinc dans son état fondamental. Même question pour l'ion Zn^{2+} .

I.4. La blende ZnS est un solide ionique. On peut décrire sa structure par un réseau cubique à faces centrées constitué par les ions sulfures S^{2-} , les ions Zn^{2+} occupant la moitié des sites tétraédriques comme le montre la figure représentée ci-dessous :



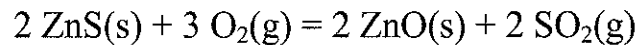
Maille représentative de la structure de la blende ZnS :

Les ions S^{2-} sont figurés par les sphères blanches, les ions Zn^{2+} par les sphères noires.

- I.4.a.** En vous référant à la description de la structure, indiquer le nombre d'ions de chaque type par maille, vérifier alors la formule brute de la blende et la neutralité électrique de la maille cubique.
- I.4.b.** Indiquer pour un ion Zn^{2+} le nombre d'ions sulfures qui sont ses plus proches voisins.
- I.4.c.** Répondre à la même question pour un ion sulfure en considérant les 8 mailles qui entourent l'ion étudié.
- I.4.d.** En déduire la coordinence de la maille.
- I.4.e.** Etablir la condition de tangence entre les ions Zn^{2+} et les ions S^{2-} en fonction du paramètre de maille noté **a** et des rayons ioniques $r(Zn^{2+})$ et $r(S^{2-})$. En déduire la valeur du paramètre de maille **a**. On rappelle que, dans les structures ioniques idéales, les ions sont assimilés à des sphères dures.
- I.4.f.** La masse volumique de la blende $\rho = 4084 \text{ kg.m}^{-3}$.
- Exprimer ρ en fonction de **a**, des masses molaires $M(Zn)$ et $M(S)$, et de la constante d'Avogadro N_A
 - En déduire la valeur réelle du paramètre de maille **a**
 - Comparer cette valeur à celle obtenue au **I.4.e** précédemment. La structure de la blende est-elle une structure idéale ?

Partie II : Grillage de la blende

Le principe du grillage consiste à transformer le sulfure de zinc solide ZnS(s) (constituant principal de la blende) en oxyde de zinc solide ZnO(s) (constituant principal de la calcine). Le grillage est effectué en chauffant fortement le sulfure de zinc en présence du dioxygène de l'air. L'équation de la réaction associée à la transformation s'écrit :



II.1. Déterminer la masse m_{ZnS} de sulfure de zinc qu'il faut utiliser pour produire une masse $m_{\text{ZnO}} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg}$ d'oxyde de zinc.

II.2.

II.2.a. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction à 298 K.

II.2.b. Calculer l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction à 298 K ; que déduire de son signe ?

II.2.c. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ de la réaction à 298 K ; que déduire de sa valeur ?

II.2.d. Cette réaction est-elle favorisée à hautes ou basses températures ? On fera une justification qualitative.

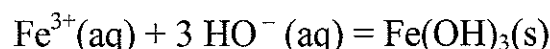
II.2.e. Le dioxyde de soufre, gaz toxique, ne doit pas être rejeté dans l'atmosphère. Néanmoins, il constitue la matière première d'une industrie. Quel produit, fabriqué à fort tonnage, est issu du dioxyde de soufre ?

Partie III : Obtention du zinc par hydrométallurgie de la calcine

L'obtention du zinc par hydrométallurgie se déroule en plusieurs étapes : lixiviation, élimination des ions fer (III), cémentation et enfin électrolyse.

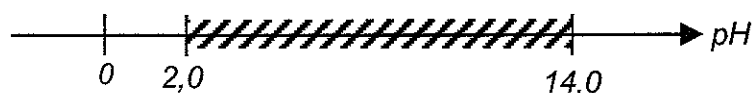
III.A. Lixiviation et élimination des ions fer (III)

Au cours de l'étape appelée lixiviation, la calcine issue du grillage est attaquée par une solution d'acide sulfurique. La solution obtenue contient des ions Zn^{2+} mais également un grand nombre d'impuretés. Parmi ces impuretés figurent les ions fer (III) (Fe^{3+}) qu'on élimine par précipitation avec les ions hydroxyde (HO^-). L'équation de la réaction est :

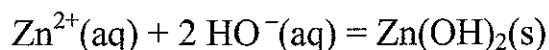


Une décantation permet de séparer la solution des résidus insolubles tel que l'hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$.

L'hydroxyde de fer (III) commence à précipiter dès que le **pH** est supérieur à **2,0**. Le domaine d'existence de l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ en fonction du pH est hachuré sur le diagramme ci-dessous:



En présence d'ions hydroxyde, les ions zinc peuvent également précipiter selon l'équation :



La valeur de la constante d'équilibre associée à cette équation est : $K = 1,0 \cdot 10^{17}$ à 25°C.

III.A.1. Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K associée à l'équation précédente.

III.A.2. Pour une concentration molaire effective en ions zinc $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] = 2,3 \text{ mol.L}^{-1}$, calculer la concentration molaire effective en ions hydroxyde $[\text{HO}^{-}(\text{aq})]$ lorsque l'hydroxyde de zinc (II) $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ commence à précipiter.

III.A.3. En déduire la valeur du pH pour laquelle l'hydroxyde de zinc (II) commence à précipiter.

III.A.4. Dans quel intervalle de pH se place-t-on industriellement pour faire seulement précipiter l'hydroxyde de fer (III) ? Justifier la réponse.

III.B. Cémentation

La cémentation est une opération de purification qui vise à débarrasser la solution contenant les ions Zn^{2+} , destinée à l'électrolyse, de cations métalliques gênants tels que Cu^{2+} . Ces derniers sont réduits à l'aide d'une poudre de zinc métallique. Le métal cuivre ainsi obtenu se dépose sur le zinc.

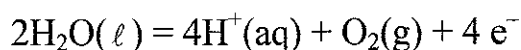
III.B.1. A l'aide du texte ci-dessus, écrire l'équation de la réaction associée à la transformation entre les ions $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et le métal zinc $\text{Zn}(\text{s})$. On précisera les couples oxydant / réducteur mis en jeu.

III.B.2. Nommer une technique de laboratoire simple permettant de séparer la solution destinée à l'électrolyse des impuretés solides.

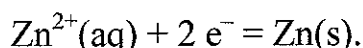
III.C. Électrolyse

Industriellement, l'électrolyse est réalisée dans de grandes cuves. Le zinc métallique obtenu est très pur. L'intensité du courant électrique dans le circuit atteint $1,0 \times 10^5 \text{ A}$. La solution électrolytique est recyclée lorsque sa teneur en ions Zn^{2+} a atteint le tiers de sa valeur initiale.

Les électrodes en alliage de plomb sont le siège d'une réaction dont l'équation est :



Les électrodes en aluminium sont le siège d'une réaction dont l'équation est :



III.C.1. Le zinc métallique se dépose-t-il à l'électrode appelée anode ou cathode ? Justifier la réponse.

- III.C.2.** On considère une solution de concentration molaire effective initiale en ions Zn^{2+} $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]_i = 2,3 \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V = 1,0 \times 10^3 \text{ L}$. Déterminer la durée d'électrolyse Δt nécessaire pour atteindre une concentration molaire effective finale en ions Zn^{2+} telle que $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]_f = 0,76 \text{ mol.L}^{-1}$, sachant que l'intensité I du courant électrique traversant le circuit est supposée constante et égale à $1,0 \times 10^5 \text{ A}$.
- III.C.3.** L'électrolyse est réalisée dans des cuves en ciment revêtues de PVC (polychlorure de vinyle) vers 30 à 40°C. La fabrication du PVC se fait en deux étapes : tout d'abord la production du monomère, le chlorure de vinyle, puis sa polymérisation. La production du monomère (**chlorure de vinyle** ou **monochloroéthène**) est réalisée par addition de dichlore Cl_2 sur l'**éthène** (ou éthylène, issu de la distillation fractionnée des pétroles) puis élimination d'une molécule de chlorure d'hydrogène **HCl**.
- III.C.3.a.** Donner la représentation de CRAM du méthane et les formules semi-développées du butane, de l'éthène et du monochloroéthène.
- III.C.3.b.** Expliquer en quelques lignes en quoi consiste la distillation fractionnée du pétrole.
- III.C.3.c.** Placer sur le schéma, **en annexe à rendre avec la copie**, les principales coupes pétrolières suivantes : bitume, butane, essence, fioul, gasoil, kérosène, méthane.
- III.C.3.d.** Ecrire l'équation de la réaction d'addition du dichlore sur l'éthène puis celle de la réaction d'élimination du chlorure d'hydrogène permettant d'obtenir le monochloroéthène.
- III.C.3.e.** Ecrire l'équation de la réaction de polymérisation du chlorure de vinyle.

Partie IV : Utilisation du zinc pour déterminer la teneur en ions nitrates d'une eau.

Des produits variés, générés par les activités humaines s'accumulent dans les eaux des fleuves, des rivières et des nappes phréatiques. En particulier, les ions nitrate provenant des engrais azotés et des oxydes d'azotes (NO , NO_2) produits par les combustions, entraînent un dysfonctionnement des milieux aquatiques.

La présence d'ions nitrates dans les eaux de surface est régulièrement contrôlée. Afin de déterminer la quantité de matière en ions nitrates d'une eau, il faut tout d'abord, réduire les ions nitrates NO_3^- et ions nitrites NO_2^- par le métal zinc en excès. Les ions nitrites sont ensuite oxydés par une solution de permanganate de potassium de concentration connue, en milieu acide.

IV.1

- IV.1.a.** Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction relative au couple oxydant-réducteur $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$
- IV.1.b.** Ecrire celle relative au couple Zn^{2+}/Zn
- IV.1.c.** Quelle est l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions nitrate, provenant d'un prélèvement d'eau souterraine, et le zinc ?

IV.2. On réalise le titrage des ions nitrites formés par une solution de permanganate de potassium de concentration $c = 7,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Un volume $V = 5,2 \text{ mL}$ de solution titrante est nécessaire pour oxyder la totalité des ions nitrites.

IV.2.a. Ecrire la demi-équation d'oxydoréduction en milieu acide correspondant au couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$

IV.2.b. En déduire l'équation de la réaction de titrage entre les ions nitrites NO_2^- et les ions permanganate MnO_4^- .

IV.2.c. Compléter le schéma du titrage **en annexe à rendre avec la copie**.

IV.2.d. Comment repère-t-on expérimentalement l'équivalence ?

IV.2.e. Déterminer la quantité $n(\text{NO}_2^-)$ d'ions nitrites titrés.

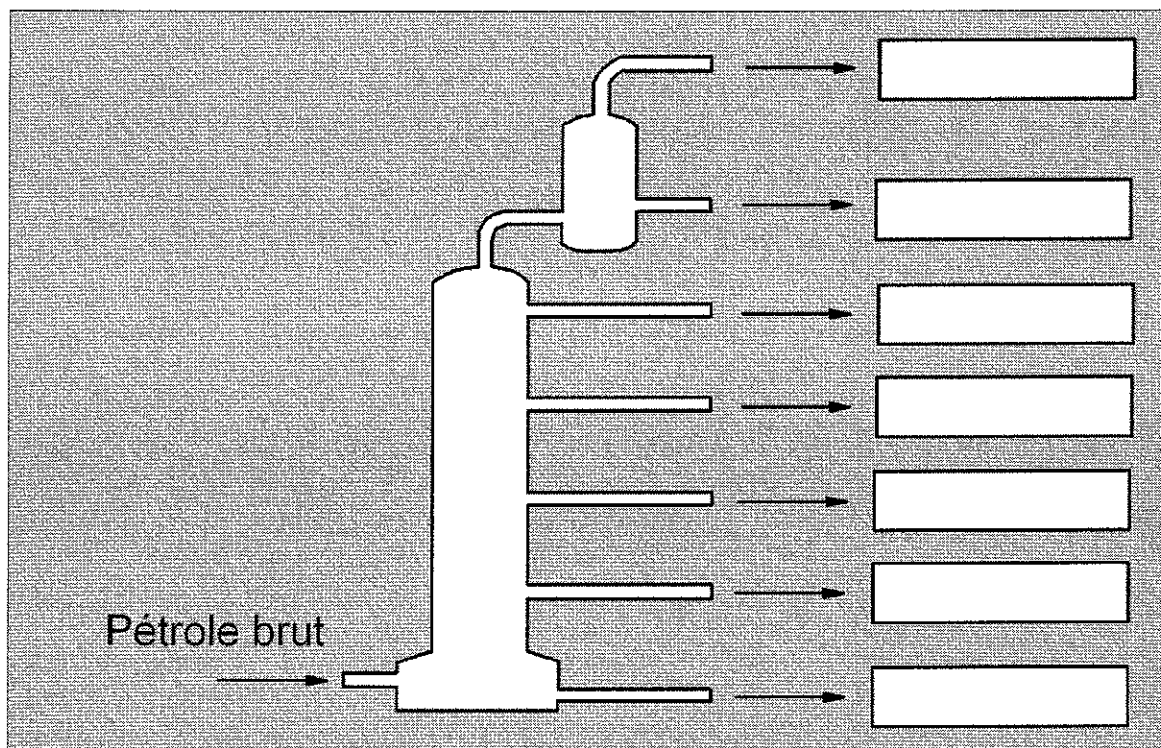
IV.3. Une eau « normale » a une concentration massique en ions nitrate inférieure à 50 mg.L^{-1}

IV.3.a. Sachant que le volume prélevé au départ est égal à $V_0 = 25 \text{ mL}$, déterminer la concentration massique en ions nitrate.

IV.3.b. La composition de l'eau souterraine dépasse-t-elle le seuil de tolérance en ions nitrates ?

ANNEXE

III.C.3.c.



IV.2.c.

