



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 INTERNE 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

Exercice I : Elaboration du fer à partir de son minerai.

La fabrication du fer s'effectue dans une tour appelée haut-fourneau. On le charge avec du coke (carbone C) et du minerai de fer dont la teneur massique en oxyde de fer Fe_2O_3 est 20 %. En fin de transformation, on obtient du fer Fe et du dioxyde de carbone CO_2 . On mélange 30 kg de coke et 10^3 kg de minerai de fer.

I.1. Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction entre le carbone C et l'oxyde de fer Fe_2O_3 qui se produit dans le haut-fourneau.

I.2.1. Calculer la masse d'oxyde de fer contenue dans le minerai de fer.

I.2.2. Calculer les nombres de moles des 2 réactifs présents avant la réaction. Quel est le réactif en excès ?

I.3. Calculer la masse de fer obtenu lorsque tout l'oxyde de fer a été consommé.

I.4. Calculer le volume de dioxyde de carbone gazeux dégagé, exprimé en m^3 .

Données

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

C	O	Fe
12	16	56

- le volume molaire $V_M = 24 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice II : L'eau oxygénée

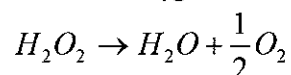
L'eau oxygénée, de formule H_2O_2 , est surtout connue pour ses propriétés antiseptiques. Cependant, elle est employée dans d'autres domaines tels que le traitement de l'eau, l'industrie textile, papetière, etc. ...

Elle se décompose très lentement en eau et en dioxygène et cette réaction de dismutation peut être accélérée par une solution de chlorure de fer III.

II.1.1. Donner le nombre de protons, de neutrons, de nucléons et d'électrons d'un atome d'oxygène O.

II.1.2. Donner les formules de Lewis des molécules de dioxygène et d'eau et donner leur géométrie suivant la méthode VSEPR.

II.2. L'équation de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée en eau et dioxygène s'écrit :



On dispose d'une solution d'eau oxygénée de volume 100 mL et de concentration $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A l'instant initial $t = 0$, on ajoute 20 mL d'une solution de chlorure de fer III. On dose ensuite régulièrement la quantité d'eau oxygénée restante et on obtient les résultats suivants

t en minutes	5	10	15	20
quantité de H_2O_2 restant en moles	$4,6 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$

II.2.1. Calculer la quantité de matière de H_2O_2 à l'instant initial.

II.2.2. Calculer la quantité de matière de dioxygène formé à $t = 10$ minutes, puis à $t = 15$ minutes.

II.2.3. Calculer la vitesse moyenne de formation du dioxygène (en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) entre les dates $t = 10$ minutes et $t = 15$ minutes.

II.2.4. Comment appelle-t-on le rôle joué par la solution de chlorure de fer III ?

Données

Numéros atomiques:

H : 1 O : 8

Nombre de masse

O : 16

Masses molaires atomiques (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H : 1,0 O : 16,0

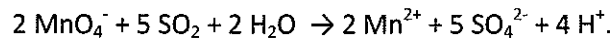
Exercice III : Contrôle de la teneur en SO₂ dans un effluent gazeux d'une cheminée

Le dioxyde de soufre SO₂ étant très soluble dans l'eau, on fait barboter lentement un volume de 0,1 m³ d'air, prélevé à proximité de la sortie de la cheminée, dans 50 mL d'eau distillée de façon à obtenir 50 mL d'une solution aqueuse incolore de dioxyde de soufre.

On réalise un dosage d'oxydoréduction de cette préparation par une solution acidifiée de permanganate de potassium (K⁺ + MnO₄⁻) de couleur violette et de concentration molaire volumique C₁ = 2,5 x 10⁻³ mol.L⁻¹. Le volume de la solution de permanganate de potassium nécessaire pour obtenir l'équivalence est V_{1eq} = 12 mL.

III.1. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux couples MnO₄⁻/Mn²⁺ et SO₄²⁻/SO₂.

III.2. Retrouver alors l'équation de la réaction de dosage :



Et justifier son sens d'écriture à l'aide des potentiels standards.

III.3. Expliquer le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence. Quel est le nombre de moles d'ions permanganate contenus dans les 12 mL de solution utilisés pour obtenir l'équivalence ?

III.4. En déduire le nombre de moles de dioxyde de soufre dans les 50 mL de solution préparée puis vérifier que l'effluent gazeux analysé contient 7,5 x 10⁻⁴ mole de SO₂ par m³.

III.5. Sachant que les normes de la CEE fixent une teneur massique en SO₂ de 250 µg.m⁻³, comparer cette valeur à la teneur massique en SO₂ de l'effluent. Conclure.

Données : Potentiels standards E⁰ en Volt : SO₄²⁻/SO₂ : 0,17 ; MnO₄⁻/Mn²⁺ : 1,51
(violet)/(incolore)

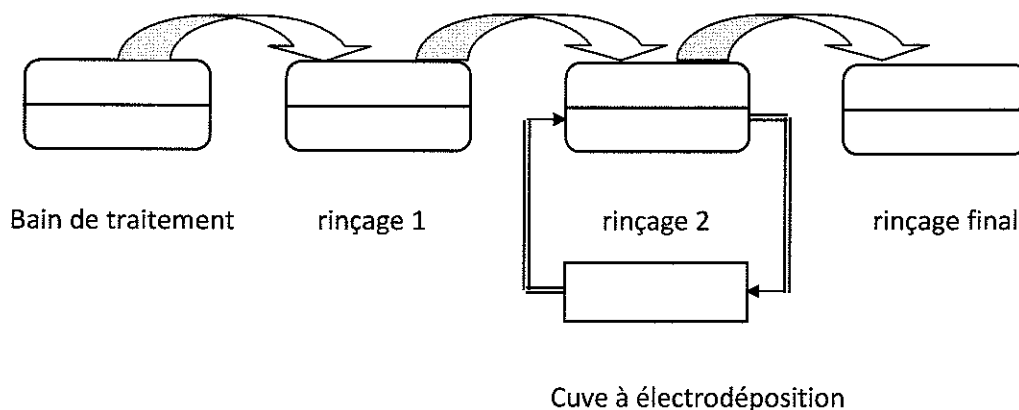
Masses molaires atomiques en g.mol⁻¹ : M(S) = 32 ; M(O) = 16

Exercice IV : Traitement d'effluents

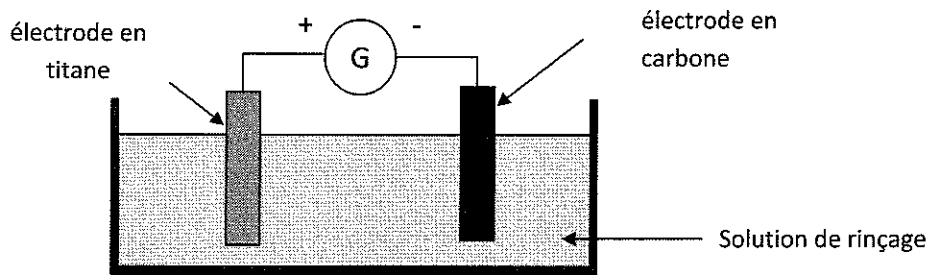
De nombreuses entreprises utilisent des techniques de traitement de surface qui font appel à la métallisation (automobile, outillage...).

On s'intéresse ici à une technique électrochimique qui vise à respecter la teneur officielle en cuivre dissous dans les effluents qui résultent de ces opérations de rinçage. Le second rinçage s'effectue en circuit fermé. Les eaux de rinçage sont envoyées sur des cellules d'électrodéposition fonctionnant en continu, qui permettent la réutilisation de ces eaux ultérieures.

CHEMINEMENT DES OBJETS MÉTALLISÉS



La cuve à électrodéposition contient une électrode en titane et une électrode en carbone. Ces deux électrodes sont immergées dans la solution de rinçage et sont alimentées par un générateur de courant continu comme le montre le schéma suivant :

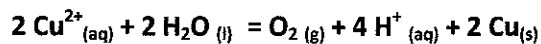


IV.1. PRINCIPE

IV.1.1 Sur quelle électrode s'effectue le dépôt de cuivre métallique ? Écrire la demi équation électronique correspondante.

IV.1.2. L'autre électrode est également le siège d'une transformation chimique. Est-ce une oxydation ou une réduction ?

IV.1.3. L'équation d'oxydoréduction globale qui se déroule dans la cellule d'électrodéposition est la suivante :



Écrire la demi équation électronique qui se déroule à l'anode de la cellule, et identifier le couple oxydant/réducteur qui s'y manifeste.

IV.2. FONCTIONNEMENT EN CONTINU

La cellule est capable de ramener la teneur initiale en ion Cu^{2+} $C_{m0} = 900,0 \text{ mg.L}^{-1}$ à une teneur résiduelle $C_{mf} = 30,0 \text{ mg.L}^{-1}$ pour une durée de fonctionnement continu égale à 6 heures, délai nécessaire entre deux rinçages successifs.

Le volume de solution traité pendant ce délai est $V_0 = 300 \text{ L}$.

IV.2.1. Calculer la masse initiale m_0 d'ions métalliques Cu^{2+} présents dans la solution au début du rinçage.

IV.2.2. Calculer la masse totale de ces mêmes ions, m_f , restant en solution en fin de rinçage, et en déduire la masse m_{Cu} de cuivre métallique s'étant déposé à la cathode.

IV.2.3. Calculer les quantités de matière de cuivre présent sous ses deux formes $n_{\text{Cu}^{2+}}$ et n_{Cu} en fin de rinçage.

IV.2.4. Calculer la quantité de matière d'électrons échangée au cours de la transformation.

IV.2.5. Exprimer la quantité d'électricité Q utilisée par la cellule durant toute l'opération en fonction de la quantité de matière d'électrons échangés.

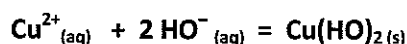
IV.2.6. En considérant que l'intensité du courant qui alimente la cellule reste constante au cours du temps, exprimer puis calculer cette intensité I .

IV.3. INTÉRÊT PU PROCÉDÉ

Dans l'installation industrielle, deux appareils montés en parallèle sur le circuit des eaux du rinçage assurent cette fonction d'élimination des ions Cu^{2+} . Cela permet, par un dispositif annexe contenant un jeu d'électrodes supplémentaire, de récupérer le dépôt solide de cuivre tout en permettant à l'unité de traitement de fonctionner sans interruption.

Une méthode plus classique consiste à précipiter les ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ présents dans les eaux de rinçage sous forme d'hydroxyde de cuivre (II), par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$) :

La réaction est alors :



IV.3.1. Calculer la masse de précipité d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ produite lors de la précipitation de 4,11 mol d'ions Cu^{2+} . Comparer cette masse avec la masse de cuivre obtenue dans la question 2.2.

IV.3.2. Ce résultat nous permet d'établir une comparaison des deux procédés (électrodéposition et précipitation) sur la base des produits obtenus dans chaque cas.

IV.3.2.1. Quel est le produit obtenu qu'il faudra extraire des eaux de rinçage, puis traiter chimiquement pour le recycler ?

IV.3.2.2. Lequel des deux procédés donne un produit directement utilisable ?

Données : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$
Le faraday : $1 F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$