



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

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

CONCOURS INTERNE 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.

Chimie industrielle

Le problème est composé de 5 parties indépendantes, à l'intérieur desquelles de nombreuses questions peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

Partie I : Pyrométallurgie du zinc

La blende ZnS est le principal minerai de zinc. Son traitement débute par le « grillage » dans le dioxygène $O_2(g)$. Cette réaction produit de l'oxyde de zinc $ZnO(s)$ et du dioxyde de soufre gazeux $SO_2(g)$, recyclé pour synthétiser l'acide sulfurique.

1. Ecrire l'équation de la réaction de grillage.

2.a. Déterminer la quantité de matière (exprimée en moles) correspondant à 2,0 tonnes de blende.

b. Déterminer la quantité de matière de dioxygène nécessaire pour le grillage ainsi que les quantités de matière d'oxyde de zinc et de dioxyde de soufre formés.

3.a. En déduire le volume de dioxygène nécessaire pour le grillage.

b. Quelle est la masse d'oxyde de zinc produite ?

c. Quel est le volume de dioxyde de soufre ainsi recueilli ?

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

$M(Zn) = 65,4$; $M(S) = 32,1$; $M(O) = 16,0$

Volume molaire des gaz dans les conditions expérimentales : $V_m = 25 L \cdot mol^{-1}$.

Partie II: Elaboration du zinc par électrolyse

Certains métaux sont préparés par électrolyse d'une solution aqueuse les contenant à l'état de cations. Plus de 50 % de la production mondiale de zinc sont obtenus par électrolyse d'une solution de sulfate de zinc acidifiée à l'acide sulfurique. Les ions sulfate ne participent pas aux réactions électrochimiques. On observe un dépôt métallique sur l'une des électrodes et un dégagement gazeux sur l'autre.

I-Etude de la transformation

1. Quelles sont les réactions susceptibles de se produire sur chaque électrode sachant que c'est le solvant qui est oxydé en dioxygène ?

On donne les couples oxydant/réducteur : $Zn^{2+}_{(aq)} / Zn_{(s)}$; $H^+_{(aq)} / H_{2(g)}$; $O_{2(g)} / H_2O_{(l)}$.

2. Schématiser l'électrolyseur, en précisant le nom de chaque électrode, leur polarité et le sens de déplacement des espèces chargées.

3. Ecrire l'équation de la réaction globale de cette électrolyse.

4. S'agit-il d'une transformation spontanée ou forcée ?

II-Exploitation

L'électrolyse a lieu sous 3,5 V. L'intensité du courant peut atteindre 80 kA. Après 48 heures de fonctionnement, le dépôt de zinc est suffisamment épais. Il est alors séparé de l'électrode, fondu et coulé en lingots.

1. a. Calculer la quantité d'électricité Q circulant dans l'électrolyseur en 48 heures.

1.b. En déduire la quantité de matière d'électrons qui circule.

2.a. Déterminer la quantité de matière de zinc formé en 48 heures.

b. En déduire la masse de zinc produite par une cellule en 48 heures.

3. En fait, on obtient une quantité de zinc inférieure à celle attendue. Pourquoi ?

4. A l'autre électrode on récupère le dioxygène. Le rendement de la réaction qui le produit est de 80 % et le volume molaire de $24 L \cdot mol^{-1}$ dans les conditions expérimentales. Calculer le volume V de dioxygène récupéré.

Données :

Masse molaire Zn : $65,4 g \cdot mol^{-1}$

1 Faraday (charge d'une mole d'électrons): $9,65 \cdot 10^4 C \cdot mol^{-1}$.

Partie III : Pétrochimie

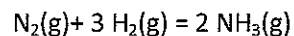
Le tableau ci-dessous donne la composition centésimale massique du mélange de composés à 4 atomes de carbone obtenu par craquage catalytique du gazole.

Produits obtenus	Pourcentages en masse
2-méthylpropène	15
But-1-ène	12
(Z)-but-2-ène	12
(E)-but-2-ène	11
Butane	13
2-méthylpropane	37

1. Donner la formule brute et la formule semi-développée des produits obtenus.
2. Quels sont les produits isomères de constitution ?
3. Que peut-on dire du (Z)-but-2-ène et du (E)-but-2-ène ?
4. Comment s'appelle le procédé permettant de séparer le gazole du pétrole ? Le décrire en quelques lignes.

Partie IV : Synthèse de l'ammoniac

La synthèse de l'ammoniac a pour équation :



1. Donner les structures électroniques de l'atome d'hydrogène et de l'atome d'azote.
2. Donner les représentations de Lewis du diazote N_2 , du dihydrogène H_2 et de l'ammoniac NH_3 .
3. Faire le bilan des liaisons rompues et reformées.
4. Calculer l'énergie transférée au cours de la réaction.

On donne les énergies de liaison en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

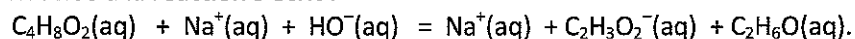
$D(\text{H-H}) = 436$; $D(\text{N-H}) = 390$; $D(\text{N}\equiv\text{N}) = 945$.

Numéros atomiques : Hydrogène H $Z = 1$; Azote N $Z = 7$

Partie V : Saponification. Préparation des savons.

La saponification des esters permet de préparer des savons. On se propose d'étudier la cinétique de la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et une solution de soude (par exemple).

L'équation chimique associée à la réaction s'écrit :



À un instant choisi comme date $t = 0$, on introduit de l'éthanoate d'éthyle dans un bécher contenant une solution de soude. On obtient un volume $V = 100,0$ mL de solution où les concentrations de toutes les espèces chimiques valent $c_0 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹. La température est maintenue égale à 30°C. On plonge dans le mélange la sonde d'un conductimètre qui permet de mesurer à chaque instant la conductivité σ de la solution. Les mesures obtenues permettent de calculer les valeurs de l'avancement $x(t)$ à chaque instant. Le graphe fourni en annexe à rendre avec la copie représente l'évolution de l'avancement $x(t)$ en fonction du temps.

1. Donner l'expression de la vitesse volumique de réaction en précisant les unités.
2. Expliquer la méthode permettant d'évaluer graphiquement cette vitesse à un instant donné. Evaluer cette vitesse à l'instant $t = 0$ min.
3. Comment évolue cette vitesse au cours de la transformation chimique ? Quel est le facteur cinétique mis en jeu ?
4. Calculer l'avancement maximal.
5. Définir le temps de demi-réaction. Trouver sa valeur à partir du graphe fourni en annexe.
6. On reproduit la même expérience à une température de 20°C. Tracer, sur le graphe fourni en annexe à rendre avec la copie, l'allure de la courbe obtenue. On justifiera le tracé.

Annexe à rendre avec la copie

