



Liberté • Égalité • Fraternité

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

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

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

CONCOURS INTERNE 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.

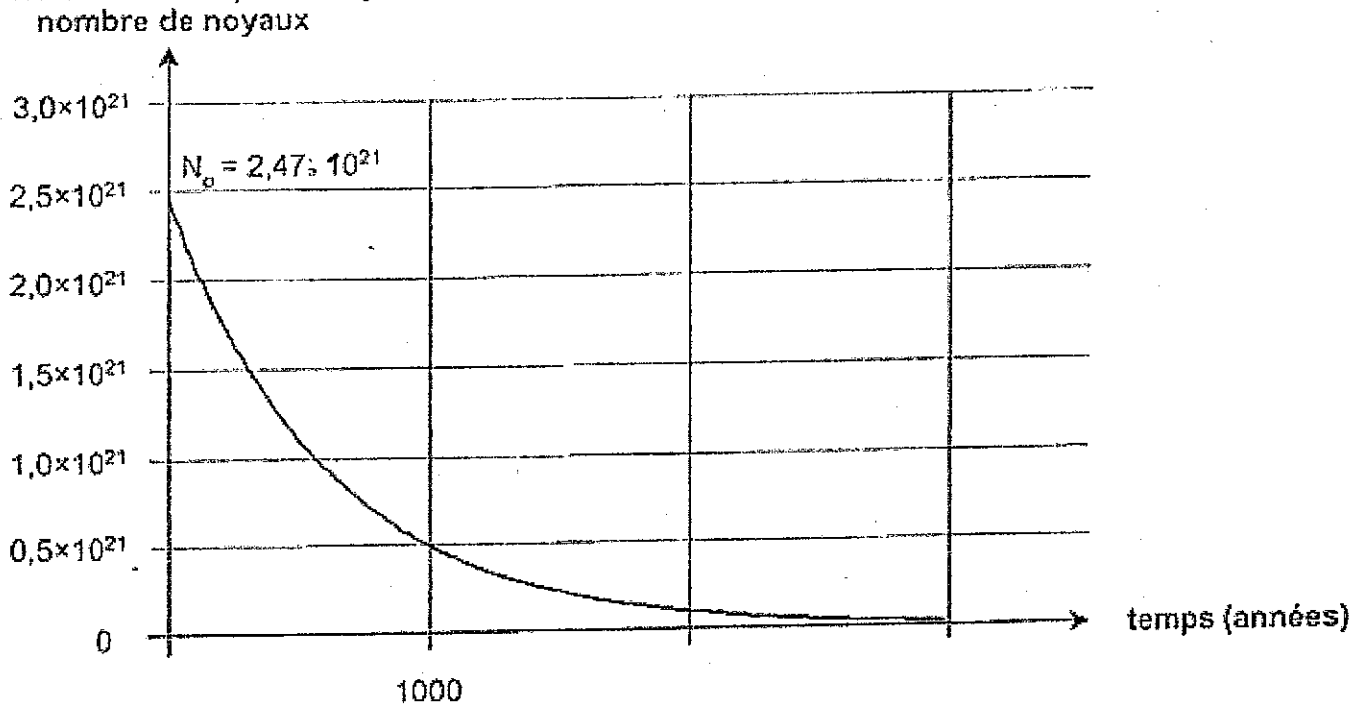
TOUTE NOTE INFÉRIEURE À 6 SUR 20 EST ÉLIMINATOIRE.

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

Exercice I : Déchets radioactifs

Les centrales nucléaires actuelles produisent de l'énergie par des réactions de fission nucléaire. Ces réactions produisent des déchets radioactifs qui sont classés par catégories, suivant leur demi-vie et la valeur de leur activité. Ainsi les déchets dits de « moyenne activité » (catégorie B) ont pour particularité d'avoir une demi-vie supérieure à 30 ans et d'émettre un rayonnement α d'activité supérieure à $3,7 \cdot 10^3$ Bq pour 1 gramme de noyaux radioactifs.

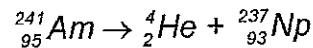
L'« américium 241 » fait partie des éléments contenus dans les déchets générés par une centrale nucléaire. Le graphique ci-dessous représente le nombre de noyaux d'un échantillon de 1,0 g d'« américium 241 ». L'équation de la courbe est donnée par : $N = N_0 e^{-\lambda t}$ avec $\lambda = 5,1 \cdot 10^{-11}$ USI (unité du système international)



I.1. Définir le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de l'« américium 241 ».

I.2. En utilisant la courbe précédente et en précisant la méthode utilisée, déterminer ce temps de demi-vie.

I.3. L'« américium 241 » se désintègre suivant la réaction



Préciser les lois de conservation ou lois de Soddy permettant d'écrire cette équation. De quel type de radioactivité s'agit-il ? Justifier la réponse.

I.4. L'activité A est reliée au nombre de noyaux de l'échantillon par la relation $A = \lambda N$.

I.4.1. Définir l'activité d'un échantillon radioactif.

I.4.2. Quelle est l'unité de λ dans le système international.

I.4.3. En utilisant l'équation de la courbe, déterminer la durée t_1 en années, au bout de laquelle un gramme d'« américium 241 » a une activité égale à $3,7 \cdot 10^3$ Bq.

I.4.4. Au bout de cette durée, l'« américium 241 » issu d'une centrale nucléaire peut être considéré comme un déchet de fission dit de « faible activité ».

Comparer cette durée à celle des déchets d'une réaction de fusion nucléaire qui est de l'ordre d'une centaine d'année. Préciser en quoi, dans le domaine des déchets, la fusion nucléaire représente un avantage sur la fission.

Exercice II : Pluies acides

Les précipitations sont naturellement acides en raison du dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Par ailleurs, la combustion des matières fossiles (charbon, pétrole et gaz) produit du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote qui s'associent à l'humidité de l'air pour libérer de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique. Ces acides sont ensuite transportés loin de leur source avant d'être précipités par les pluies, le brouillard, la neige ou sous forme de dépôts secs.

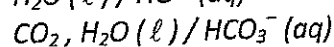
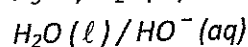
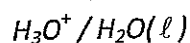
Très souvent, les pluies s'écoulant des toits sont recueillies par des gouttières métalliques, constituées de zinc.

Données :

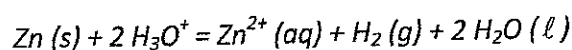
Masse molaire atomique du zinc : $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$

Loi des gaz parfaits : $PV = nRT$

Couples acide / base :



Le zinc est un métal qui réagit en milieu acide selon la réaction d'équation :



1. Equation de la réaction

II.1.1. Ecrire les demi-équations d'oxydoréduction correspondant aux couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ et Zn^{2+}/Zn .

II.1.2. Retrouver alors l'équation de la réaction entre les ions oxonium H_3O^+ et le zinc.

2. Suivi cinétique de la transformation

Pour étudier cette transformation, considérée comme totale, on réalise l'expérience dont le schéma simplifié est représenté sur la figure 1.

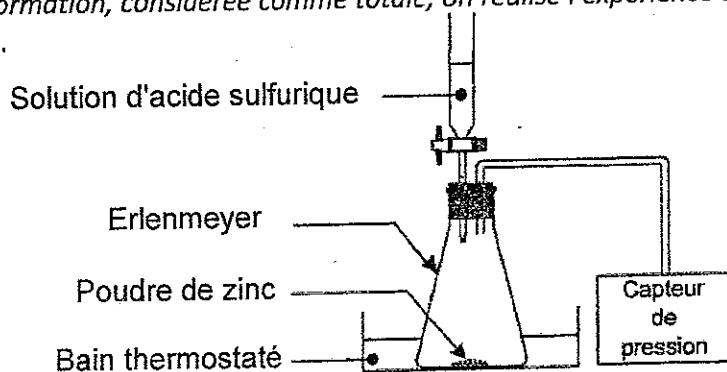


Figure 1

À l'instant de date $t = 0 \text{ s}$, on verse rapidement, sur $0,50 \text{ g}$ de poudre de zinc, $75,0 \text{ mL}$ de solution d'acide sulfurique de concentration en ions oxonium H_3O^+ égale à $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$.

La pression mesurée à cet instant par le capteur est $P_i = 1020 \text{ hPa}$.

La formation de dihydrogène crée une surpression qui s'additionne à la pression de l'air initialement présent.

Les valeurs de la pression, mesurée à différentes dates par le capteur de pression, permettent de tracer la courbe donnant l'évolution de l'avancement x en fonction du temps représentée sur la figure 2 en ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE.

On rappelle l'expression de la vitesse volumique de la réaction : $v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$; V est le volume de la solution, supposé constant durant l'expérience.

II.2.1. Comment peut-on déduire de la figure 2 la valeur de la vitesse volumique de réaction à une date t donnée.

II.2.2. Calculer la valeur de la vitesse à la date $t = 50$ min.

II.2.3. Décrire qualitativement l'évolution de la vitesse volumique au cours du temps.

3. Facteurs cinétiques

II.3.1. Influence de la concentration en ions oxonium

On reprend le montage précédent (figure 1) et on réalise les trois expériences suivantes :

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Forme du zinc	poudre	poudre	poudre
Volume de la solution d'acide sulfurique versée	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions oxonium	0,50 mol.L ⁻¹	0,25 mol.L ⁻¹	0,40 mol.L ⁻¹

Pour chacune des expériences 1, 2 et 3, on a tracé sur la figure 3 ci-dessous les trois courbes (a), (b) et (c) représentant l'avancement de la réaction lors des 50 premières minutes.

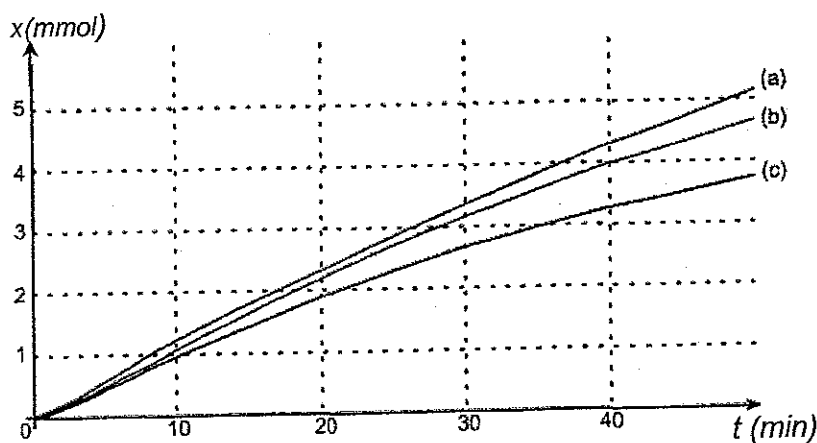


Figure 3

Associer à chacune des courbes de la figure 3 le numéro de l'expérience 1, 2 ou 3 correspondante. Justifier.

II.3.2. Influence de la forme du zinc (division et état de surface)

On reprend le montage de la figure 1 et on réalise trois nouvelles expériences :

- avec de la poudre de zinc ;
- avec de la grenaille de zinc récemment fabriquée ;
- avec de la grenaille de zinc de fabrication ancienne.

	Expérience 4	Expérience 5	Expérience 6
Température	25 °C	25 °C	25 °C
Masse initiale de zinc	0,50 g	0,50 g	0,50 g
Forme du zinc	poudre	grenaille	grenaille de zinc de fabrication ancienne recouverte d'une couche de carbonate de zinc
Volume de la solution d'acide sulfurique versé	75 mL	75 mL	75 mL
Concentration initiale en ions oxonium	0,50 mol.L ⁻¹	0,50 mol.L ⁻¹	0,50 mol.L ⁻¹

On trace les courbes $x = f(t)$ pour les trois expériences et on obtient la figure 4 suivante :

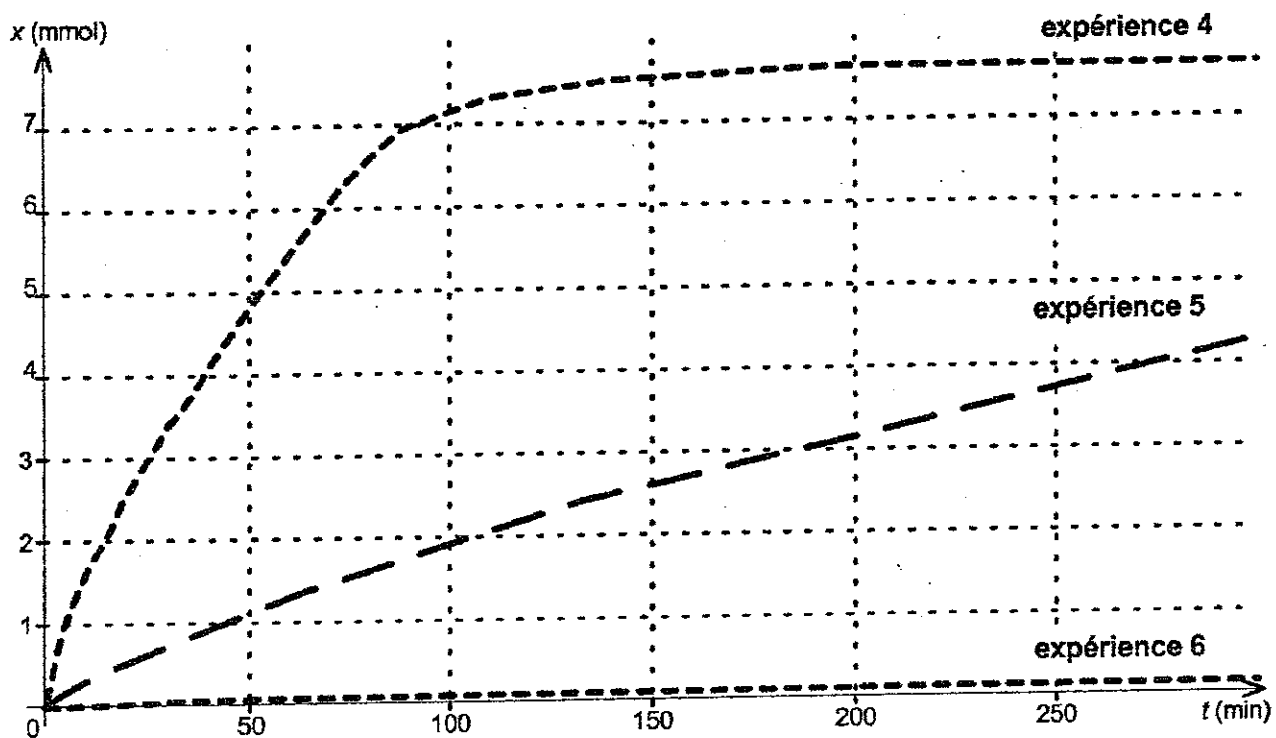


Figure 4

II.3.2.1. À partir des courbes obtenues lors des expériences 4 et 5, indiquer quelle est l'influence de la surface du zinc en contact avec la solution sur la vitesse de réaction.

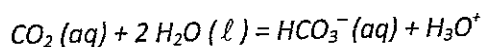
II.3.2.2. En milieu humide, le zinc se couvre d'une mince couche de carbonate de zinc qui lui donne un aspect patiné.

À partir des courbes obtenues, indiquer quelle est l'influence de cette couche de carbonate de zinc sur la vitesse de réaction.

4. Pluies acides et gouttières

Les précipitations naturelles et non polluées ont un pH acide. Leur acidité est due au dioxyde de carbone qui se dissout dans l'eau.

L'équation entre l'eau et le dioxyde de carbone s'écrit :



En France le pH moyen annuel des eaux de pluie est de l'ordre de 5.

II.4.1. À partir de la valeur du pH citée ci-dessus, déterminer la valeur moyenne de la concentration en ions oxonium H_3O^+ rencontrés dans les eaux de pluie.

II.4.2. Les trois facteurs cinétiques étudiés dans la question II.3. permettent-ils d'expliquer la longévité des gouttières en zinc dans les habitations ?

Exercice III : Pollution au dioxyde de soufre

Une centrale thermique brûle un charbon dont la teneur en soufre est de 1,0 %. La consommation horaire en charbon de cette centrale est de 206 tonnes.

III.1.1. Ecrire l'équation de la réaction de combustion complète du soufre S dans le dioxygène O_2 .

III.1.2. Calculer la masse, puis la quantité de matière exprimée en moles, de soufre brûlé en une heure dans la centrale.

III.1.3. Déterminer la quantité de matière de dioxyde de soufre SO_2 formé en une heure.

III.1.4. En déduire la masse horaire de dioxyde de soufre SO_2 produit par cette centrale.

III.2. Pour lutter contre la pollution atmosphérique par le dioxyde de soufre, on mélange le charbon avec du calcaire ou carbonate de calcium CaCO_3 pulvérisé avant de le faire brûler. L'équation de la réaction s'écrit :



Déterminer la masse de carbonate de calcium consommée en une heure par la centrale.

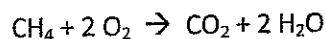
On donne les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{C}) = 12$ $M(\text{O}) = 16$ $M(\text{S}) = 32$ $M(\text{Ca}) = 40$

Exercice IV : Combustibles propres

La production de dioxyde de carbone lors de la combustion complète d'hydrocarbures accroît l'effet de serre. Par conséquent, dans le choix d'un combustible, l'énergie de réaction libérée par mole de dioxyde de carbone formé est un critère intéressant.

IV.1. Un hydrocarbure non cyclique a pour formule brute C_5H_{12} . Donner les formules semi-développées et les noms des différents isomères de cet hydrocarbure.

IV.2. L'équation de la combustion du méthane s'écrit :



IV.2.1. Donner les représentations de Lewis du méthane, du dioxygène, du dioxyde de carbone et de l'eau.

IV.2.2. Faire le bilan des réactions rompues et reformées.

IV.2.3. Calculer l'énergie libérée au cours de la réaction.

IV.2.4. Les énergies libérées par mole de dioxyde de carbone formé pour les combustions du butane et de l'octane sont respectivement de 660 kJ et 636 kJ . Conclure.

On donne les énergies de liaison en kJ.mol^{-1} :

$$D(\text{C-H}) = 415 \quad ; \quad D(\text{O=O}) = 498 \quad ; \quad D(\text{C=O}) = 804 \quad ; \quad D(\text{H-O}) = 463$$

Numéros atomiques : Hydrogène H $Z = 1$

Carbone C $Z = 6$

Oxygène O $Z = 8$

Annexe à rendre avec la copie

Attention cette annexe ne doit comporter aucun nom ni signe distinctif.

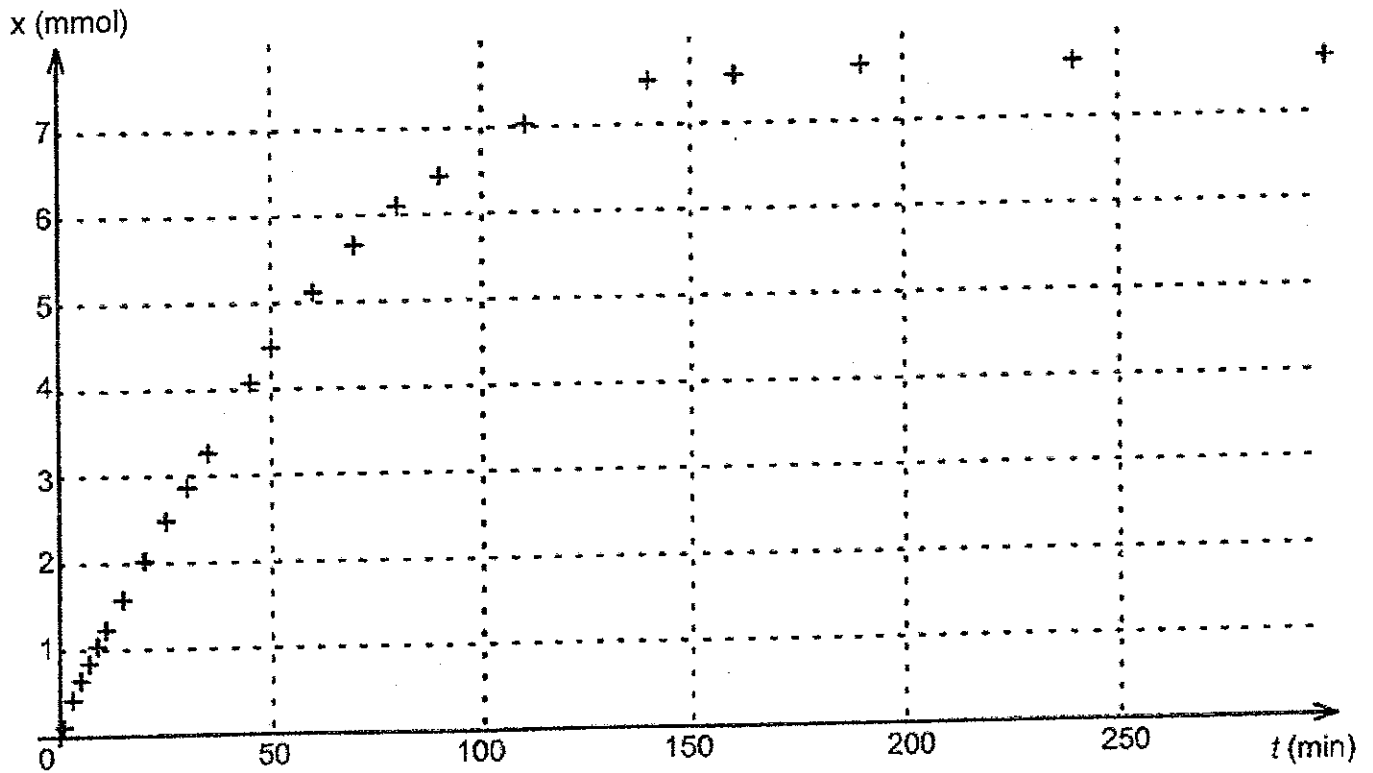


Figure 2