Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2003, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie I : pigment bleu
- Partie II : pigment jaune
- Parties III.A et III.B : pigments blancs et préparation du blanc de zinc
- Parties IV.A et IV.B : essence de térébenthine et distillation du pinène

Sujet reproduit sans retouche à partir de la page suivante.

Résumé des parties, chapitres de cours liés et autres années :
prepahelp.com/annales/ccinp/mp/2003/chimie

Prepa Help ne revendique aucun droit sur le sujet, propriété de l'organisateur du concours.

SESSION 2003

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE – FILIERE MP

CHIMIE

Durée : 2 heures

---

*Les calculatrices sont **autorisées***

* * *

NB : 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.

* * *

La peinture, artistique ou non, fait appel à la chimie. Actuellement, de nombreux produits organiques sont utilisés dans ce domaine. Autrefois, c'était essentiellement des produits minéraux. Cela constitue le thème de ce problème.
Une peinture est composée d'un liant (huile de lin par exemple) lui conférant sa dureté après séchage et de pigments, vecteurs de la couleur, véhiculés à l'aide d'un solvant (essence de térébenthine par exemple).
Dans ce problème, on aborde les préparations, les propriétés et les dangers de ces divers composants :

I. Pigment bleu : bleu de Prusse.
II. Pigment jaune : chromate de plomb.
III.A Pigments blancs : oxyde de zinc, oxyde de titane.
III.B Préparation du blanc de zinc.
IV.A Essence de térébenthine.
IV.B Distillation du pinène.

Les parties I, II, III.A, III.B, IV.A et IV.B sont indépendantes.

On ne considérera que les réactions proposées dont on fournit les constantes d'équilibre.

PARTIE I – Pigment bleu

Le bleu de Prusse est un précipité $[Fe(CN)_6]_3 Fe_4$ obtenu par réaction de $Fe(CN)_6^{4-}$ sur Fe^{3+} selon :

$3Fe(CN)_6^{4-} + 4Fe^{3+} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]_3 Fe_{4(s)}$.

On s'intéresse à la chimie ou à l'électrochimie des espèces utilisées pour cette synthèse :

$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Fe(CN)_6^{4-}, Fe(CN)_6^{3-}, CN^-, HCN$.

1. Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 1\ mol.L^{-1}$?

2. Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de fer plongeant dans cette même solution ?

3. On se place, dans la suite de cette partie I, à un *pH* où HCN est négligeable devant CN^-.
Quel est le potentiel standard apparent du couple $Fe(+\text{III})/Fe(+\text{II})$ en présence de CN^- ?

4. A une concentration de $10^{-2}\ mol.L^{-1}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ est-elle une espèce dangereuse dans la mesure où elle peut libérer du CN^- ?
La limite légale admissible est de $1\ \mu g.L^{-1}$ de CN^-.

5. Une personne a ingéré du CN^-. On veut la traiter avec un sel de Fe^{2+} ou Fe^{3+}.
Lequel est le plus efficace à concentration égale pour diminuer la quantité de CN^- libre ?

PARTIE II – Pigment jaune

Le « jaune de chrome » est obtenu par action du chromate CrO_4^{2-} sur un sel de plomb Pb^{2+}. Par précipitation dans l'eau, on obtient $PbCrO_4$.

L'ion chromate a un caractère basique dans le couple $HCrO_4^-/CrO_4^{2-}$.

1. A quel *pH* opérer pour que CrO_4^{2-} soit prépondérant ?

2. Après précipitation et filtration $PbCrO_4$ est lavé. Quelle est la teneur en plomb de cette eau de lavage $(pH = 7)$? Cette eau dépasse-t-elle la norme légale de $50\ \mu g.L^{-1}$ en plomb ?

3. Dans les ouvrages de peinture, on déconseille de mélanger le jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose, ce qui donne une teinte couleur chair (très utile pour peindre des visages). Pourquoi ?

PARTIE III. A – Pigments blancs

On donne les diagrammes de Pourbaix de Zn et Ti dans l'eau à $25°C$ (diagrammes I et II). Les concentrations des espèces solubles sont de $10^{-2}\,mol.L^{-1}$. Les droites limitant les domaines de réduction et d'oxydation de l'eau sont notées *a* et *b* respectivement.
Sur un tableau, on veut savoir si le pigment blanc est obtenu à partir de ZnO (avant 1920) ou TiO_2 (après 1920), ce qui permettrait de confirmer son époque.

1. En utilisant des réactifs classiques de la chimie (acides, bases, oxydants, réducteurs), indiquez une méthode pour différencier ZnO de TiO_2.

2. Les pigments blancs des tableaux modernes dureront-ils plus longtemps que ceux des anciens indépendamment des considérations cinétiques ?

PARTIE III. B – Préparation du blanc de zinc ZnO

On fait réagir *ZnS* solide et O_2 gazeux. Il se forme *ZnO* solide et SO_2 gazeux.

1. Equilibrer l'équation de réaction.

2. La réaction est-elle favorisée dans le sens de la formation de *ZnO* et SO_2 à $T = 298\,K$?

3. Quelle est la valeur de l'enthalpie standard de réaction à $298\,K$?

4. Pour faciliter le démarrage de la réaction, on se propose de travailler à $1000\,K$. Quelles sont alors les valeurs de $\Delta_r H^o\ (T = 1000\,K)$ et $\Delta_r G^o\ (T = 1000\,K)$?

5. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre K^o à 1000 *K* ? La réaction est-elle totale ?

6. L'énergie thermique libérée lors de l'oxydation d'une mole de ZnS permet-elle d'élever la température au moins à $1000\,K$ d'une nouvelle mole de ZnS et de la quantité d'air correspondant à la stoechiométrie ? On suppose que l'on travaille à $P = cte$ et que *T* initiale = 298 *K*.

7. Dans ces conditions, à quelle température T_e y a-t-il équilibre entre la chaleur dégagée par la réaction et celle nécessaire à l'élévation de température des réactifs de $298\,K$ à T_e (réaction auto-entretenue) ?

PARTIE IV.A – Essence de térébenthine

L'essence de térébenthine est constituée de pinène $C_{10}H_{16}$ et de produits lourds moins volatils dont on négligera l'effet dans ce problème.

Le pinène, selon la température $T(K)$, présente une tension de vapeur $P(hPa)$ donnée par la relation :

$$\ln P_{(hPa)} = 16{,}0481 - \frac{3326{,}67}{T_{(K)} - 64{,}97}.$$

Tournez la page S.V.P.

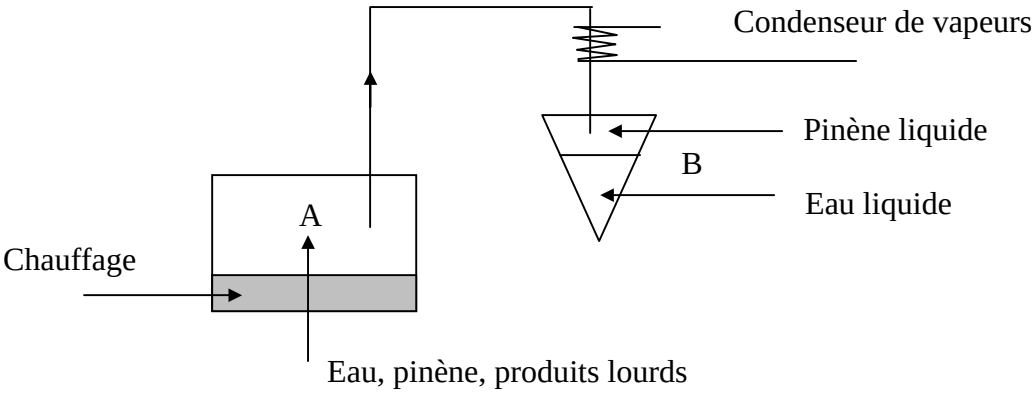
De même la tension de vapeur de l'eau est donnée par la relation :

$$\ln P_{(hPa)} = 20{,}809 - \frac{5176{,}44}{T(K)}$$

1. Est-il dangereux de travailler (peinture d'un tableau) dans un local où l'essence de térébenthine est à l'air libre, $T = 298\,K$? La limite à ne pas dépasser est de $5\,g.m^{-3}$. On assimile la vapeur saturante à un gaz parfait. Quelle solution envisagez-vous ?

2. Dans quel domaine de température doit-on travailler pour éviter tout danger ?

3. Pour purifier l'essence de térébenthine, on se propose d'entraîner le pinène dans un courant de vapeur dans un appareillage correspondant au schéma ci-dessous, fonctionnant à la pression atmosphérique $(1013\,hPa)$:



On recueille ainsi en *B* de l'eau et du pinène liquides. Eau et pinène liquides ne sont pas miscibles quelle que soit la température.
Quelle est la variance au niveau du récipient *A* ? Que peut-on en déduire pour la valeur de la température *T* ?

4. Calculer la température en *A* en °C à $\pm 1\,°C$ près.

5. Quel est le rapport des masses de pinène et d'eau du mélange recueilli en *B* s'ils sont assimilés à des gaz parfaits à l'état vapeur ?

6. Quelle masse minimale d'eau doit-on introduire en *A* si l'on veut recueillir 1000 g de pinène en *B* ?

PARTIE IV.B – Distillation du pinène

En fait, le pinène obtenu est composé d'un mélange de deux isomères : l'α–pinène et le β–pinène de formule $C_{10}H_{16}$. Le diagramme III, isobare tracé à la pression de $73\,hPa$ présente l'évolution de la température en fonction de la composition molaire en α–pinène pour un mélange α–pinène β–pinène.

1. Quelle est la température d'ébullition de l'α–pinène pur t_{eb_α} et celle du β–pinène pur t_{eb_β} ?

2. On considère un mélange de 280 g d'α–pinène et 720 g de β–pinène. Sous quelle forme se trouve ce mélange si on le porte à des températures successives de $t = 76\ °C$, $t = 80\ °C$, $t = 81\ °C$ et $t = 83\ °C$? Préciser alors les domaines d'existence des différentes phases D1, D2, D3. Quel est le nom des courbes C1 et C2 figurant sur le diagramme III ?

3. Lors d'une distillation du mélange précédent, à quelle température t_{eb} observe-t-on l'apparition de la première bulle de vapeur ?
Les premières gouttes de liquide ainsi recueillies sont-elles plus riches en α–pinène ou en β-pinène ? Quelle est leur composition en fraction molaire ?

<u>Données</u> :

- On assimile les activités aux concentrations.
- Les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
- Sans mention contraire, les expériences sont réalisées à 25 °*C*.

<u>Potentiels standards</u> :

$E°_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44\ V$

$E°_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}77\ V$

<u>Produits de solubilité</u> :

Bleu de Prusse $[Fe(CN)_6]_3 Fe_4$ formé par réaction de Fe^{3+} avec $[Fe(CN)_6]^{4-}$

$K_{s_1} = 3{,}2\ 10^{-41}$

$PbCrO_{4(s)} \rightleftarrows Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$ $\qquad K_{s_2} = 10^{-13}$
(jaune)

$MnS_{(s)} \rightleftarrows Mn^{2+} + S^{2-}$ $\qquad K_{s_3} = 10^{-9,6}$
(rose)

$PbS_{(s)} \rightleftarrows Pb^{2+} + S^{2-}$ $\qquad K_{s_4} = 10^{-27,8}$
(bleu noir)

<u>Constantes de dissociation</u> :

$Fe(CN)_6^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^-$ $\qquad K°_{d_1} = 10^{-42}$

$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^-$ $\qquad K°_{d_2} = 10^{-35}$

Tournez la page S.V.P.

$HCN \rightleftarrows CN^- + H^+$ $\qquad K°_{a_1} = 6{,}3.10^{-10}$

$HCrO_4^- \rightleftarrows CrO_4^{2-} + H^+$ $\qquad K°_{a_2} = 10^{-6{,}4}$

Masses atomiques :

$H = 1\ g.mol^{-1}$

$C = 12\ g.mol^{-1}$

$N = 14\, g.mol^{-1}$

$O = 16\ g.mol^{-1}$

$Pb = 207\ g.mol^{-1}$

$\frac{RT}{F}\ln x = \frac{RT}{F}\ln 10.\log x = 0{,}06\log x$ à 298 K.

ln logarithme népérien.

log logarithme à base 10.

Données thermodynamiques à $T = 298\ K$

	$ZnS_{(s)}$	$O_{2(g)}$	$SO_{2(g)}$	$ZnO_{(s)}$	$N_{2(g)}$	Unités
$\Delta_f H°$	$-189{,}3$	0	$-296{,}9$	$-348{,}0$		$kJ.mol^{-1}$
$S°$	57,7	204,8	248,3	43,89		$J.mol^{-1}.K^{-1}$
C_p	58,0	29,4	51,1	51,6	29,1	$J.mol^{-1}.K^{-1}$

C_p indépendant de la température.

Air = mélange 1 volume O_2 + 4 volumes N_2

$R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$

ZnO sublimation à $t_{subl} = 1800\ °C$

ZnS fusion à $t_{fZnS} = 1850\ °C$

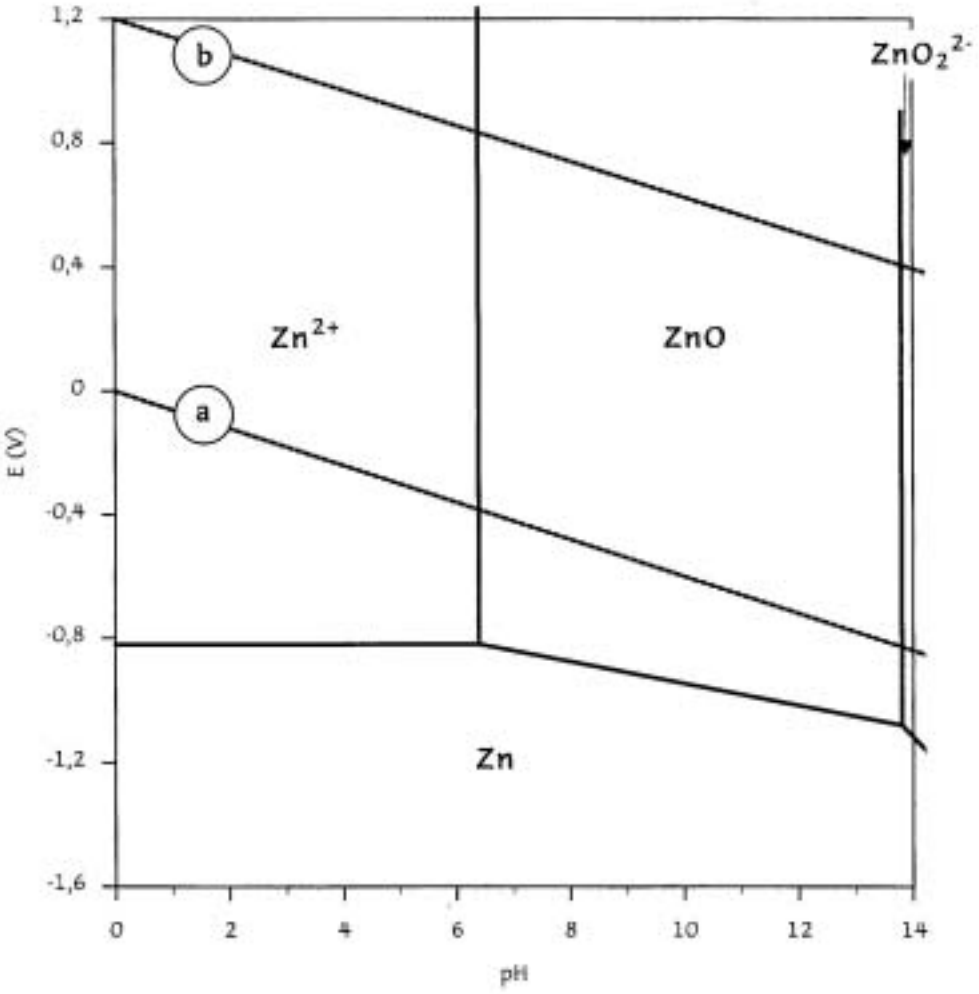


Diagramme I. Equilibre du système zinc - eau à 25°C
Diagramme de Pourbaix E = f(pH)

Tournez la page S.V.P.

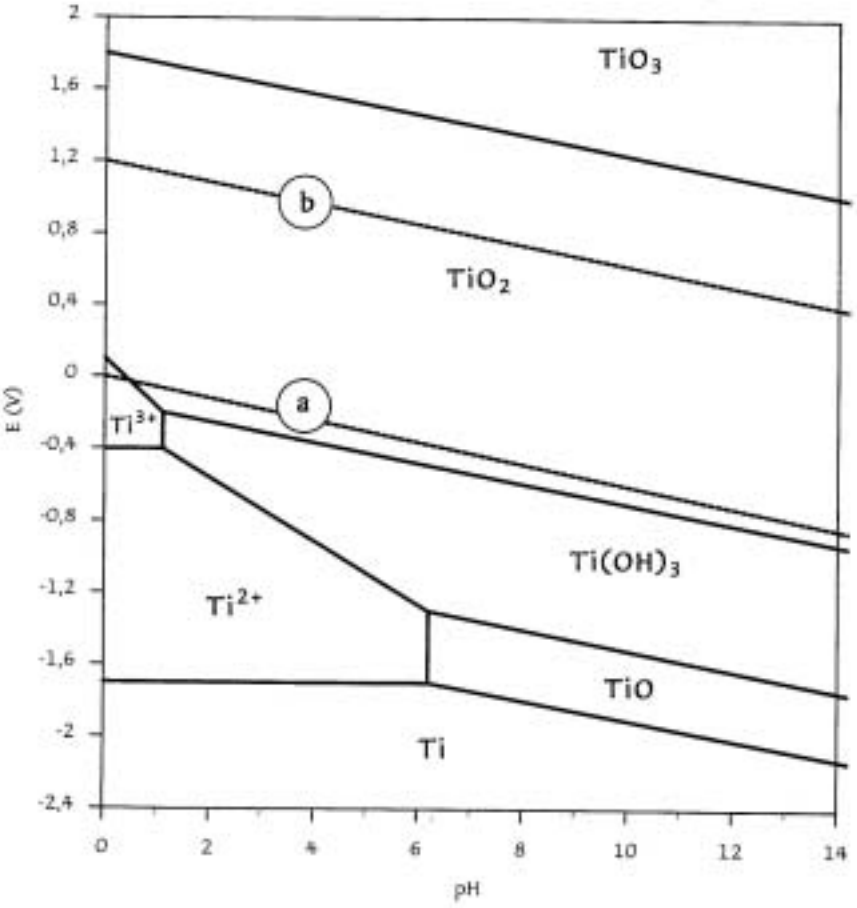


Diagramme II. Equilibre du système titane - eau à 25°C
Diagramme de Pourbaix E = f(pH)

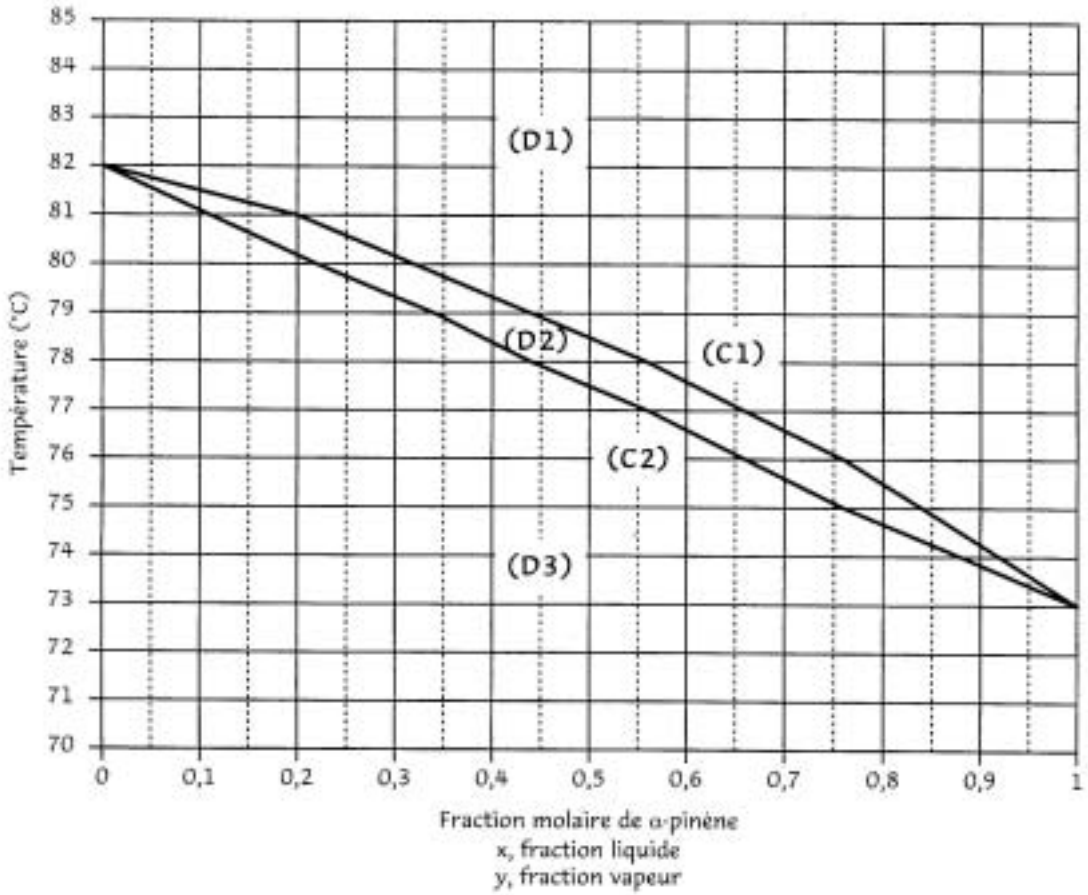


Diagramme III. Equilibre liquide vapeur du mélange α-pinène et β-pinène (P = 73 hPa)

Fin de l'énoncé.

Tournez la page S.V.P.

Travailler les chapitres de ce sujet

Prepa Help suit le programme de MP chapitre par chapitre : cours détaillé, méthodes, pièges, exercices et problèmes corrigés pas à pas, tirés des concours. L'essai gratuit donne accès aux chapitres offerts de ta filière, sans carte bancaire.

Chapitres liés à ce sujet

- Oxydoréduction et piles électrochimiques
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Réactions acide-base
- Diagrammes potentiel-pH
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique

Ouvrir l'essai gratuit

Scanne le code ou clique sur le bouton.

prepahelp.com/#essai

Une question sur le concours ou sur ta filière :
écrire sur WhatsApp

Les autres années et épreuves : prepahelp.com/annales/ccinp/mp