Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2005, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- A. L'épuration biologique des eaux
- B. Étude d'un procédé de déphosphatation des eaux
- C. Traitement des effluents gazeux chargés en composés organiques volatils

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/2005/chimie

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

SESSION 2005

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.

* * *

ETUDE DE PROCEDES UTILISES DANS LE DOMAINE DE L'ENVIRONNEMENT

Données et recommandations pour l'ensemble de l'épreuve

- Toutes les équations bilans seront écrites en respectant les règles de l'IUPAC : les coefficients stœchiométriques sont des nombres entiers qui n'admettent pas de diviseur commun.
- Masse molaire atomique des éléments exprimée en $g.mol^{-1}$: H : 1,008 ; O : 16,000 ; C : 12,011 ; N : 14,007 ; Mg : 24,305 ; Cl : 35,453.
- Composition molaire de l'air : 21% de dioxygène et 79% de diazote.
- 1 bar = 10^5 Pa.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8{,}3145\ J.mol^{-1}K^{-1}$.
- $T(K) = \theta\,(°C)+273{,}15$.
- L'air se comporte comme un mélange de gaz parfaits.

A. L'EPURATION BIOLOGIQUE DES EAUX

Dans les écosystèmes (rivières, plans d'eaux, stations d'épuration biologique des eaux usées…) les bactéries dites hétérotrophes, pour assurer leur maintenance et se développer, utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie. L'énergie est produite par une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle une partie des composés organiques est oxydée en donnant du dioxyde de carbone et de l'eau.

Tournez la page S.V.P.

En milieu aérobie, le dioxygène est utilisé comme oxydant (ou accepteur d'électrons) dans la chaîne respiratoire des bactéries. En milieu anoxie (en absence de dioxygène), la plupart des bactéries hétérotrophes a la faculté de remplacer le dioxygène par des ions nitrate qui sont alors réduits en ions nitrite puis en diazote. Ceci constitue la phase de dénitrification de l'effluent, étape d'importance croissante en raison de l'augmentation de la teneur en ions nitrate de nombreuses eaux prévues pour la consommation.
Dans l'étude proposée, l'éthanol (formule C_2H_5OH) représente la matière organique.

Données et recommandations spécifiques à la partie A

- La structure des ions nitrite et nitrate ne comporte ni cycle ni liaison oxygène-oxygène ; seul l'atome d'oxygène peut être porteur d'une charge négative.
- Electronégativité des éléments selon l'échelle de Pauling : H : 2,1 ; C : 2,5 ; N : 3,0 ; O : 3,5.
- Les réactions d'oxydo-réduction en phase aqueuse seront écrites en faisant intervenir exclusivement H_2O et H_3O^+ (elles ne feront donc apparaître ni H^+ ni HO^-).

A-1. Structure électronique et géométrie des molécules et des ions mis en jeu

A-1-1) Ecrire la structure électronique des quatre atomes suivants : $_1H$; $_7N$; $_6C$; $_8O$.

A-1-2) Ecrire une formule de Lewis :

- de la molécule d'eau.
- de la molécule de dioxyde de carbone.
- de l'ion nitrite (NO_2^-).
- de l'ion nitrate (NO_3^-).

A-1-3) Ecrire la formule AX_nE_x (formule de Gillespie) de la molécule d'eau et de la molécule de dioxyde de carbone.

A-1-4) Dessiner la molécule d'eau et la molécule de dioxyde de carbone en respectant les angles des liaisons entre les atomes. Indiquer si ces molécules sont de forme linéaire ou coudée.

A-1-5) Ecrire la formule AX_nE_x (formule de Gillespie) de l'ion nitrite et de l'ion nitrate.

A-1-6) Indiquer si l'ion nitrite est linéaire ou coudé et si l'ion nitrate est plan ou s'il ne l'est pas.

A-2. Oxydation de la matière organique en présence de dioxygène (bassin d'élimination de la charge carbonée)

A-2-1) Indiquer le nombre d'oxydation du carbone dans la molécule d'éthanol et dans la molécule de dioxyde de carbone.

A-2-2) Ecrire la demi-équation électronique du couple CO_2 / C_2H_5OH dans le sens de l'oxydation et la demi-équation électronique du couple O_2 / H_2O dans le sens de la réduction.

A-2-3) Déduire de la question précédente l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par le dioxygène qui conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau.

A-2-4) Calculer la masse de dioxygène nécessaire pour oxyder l'éthanol contenu dans $V_0 = 10\,m^3$ d'un effluent aqueux dont la concentration en éthanol est $C_0 = 25\ mg.L^{-1}$. Quel volume d'air (V_a exprimé en m^3), pris à 20°C et sous une pression égale à 1,01 bar, doit-on utiliser pour réaliser cette opération ?

A-3. <u>Oxydation de la matière organique en absence de dioxygène et en présence d'ions nitrate (bassin de dénitrification)</u>

A-3-1) Déterminer le nombre d'oxydation de l'azote dans l'ion nitrate.

A-3-2) Ecrire la demi-équation électronique du couple NO_3^- / N_2 dans le sens de la réduction.

A-3-3) En déduire l'équation bilan de la réaction d'oxydation de l'éthanol par l'ion nitrate. Cette réaction conduit à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et de diazote.

A-3-4) Un effluent aqueux de volume égal à $V_0 = 10\,m^3$ contient $C_1 = 100\ mg.L^{-1}$ d'ions nitrate. Quelle masse minimale (m_e exprimée en kg) d'éthanol doit-on utiliser pour transformer la totalité des ions nitrate de cet effluent en diazote ?

B. ETUDE D'UN PROCEDE DE DEPHOSPHATATION DES EAUX

Une teneur élevée en phosphore a des conséquences écologiques néfastes comme l'eutrophisation des lacs. Pour éviter cet inconvénient, différents procédés sont mis en œuvre pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration. Un procédé envisageable consiste à précipiter le phosphore sous forme de struvite de formule $MgPO_4NH_4(s)$. L'équation bilan de la réaction de précipitation est :

$$Mg^{2+} + PO_4^{3-} + NH_4^+ \overset{\leftarrow}{\rightarrow} MgPO_4NH_{4(s)}$$

Données et recommandations spécifiques à la partie B

- La température est égale à 25°C. Toutes les constantes d'équilibres sont données à 25°C.
- L'activité des espèces en solution aqueuse sera assimilée à leur concentration exprimée en $mole.L^{-1}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- Constantes d'acidité : $H_3PO_4 / H_2PO_4^-$: $Ka_1 = 10^{-2,1}$; $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$: $Ka_2 = 10^{-7,2}$; HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} : $Ka_3 = 10^{-12,4}$; NH_4^+ / NH_3 : $Ka_4 = 10^{-9,25}$.
- Produit de solubilité de la struvite : $Ks_1 = 10^{-11}$.

- Produit de solubilité de l'hydroxyde de magnésium : $Ks_2 = 10^{-10,4}$.
- La variation de volume liée à l'ajout de chlorure de magnésium est négligeable.

B-1. Ecrire l'expression du produit de solubilité de la struvite.

B-2. Présenter le domaine de prédominance des diverses formes du phosphore (H_3PO_4 ; $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-} ; PO_4^{3-}) en phase aqueuse en fonction du pH.

Présenter le domaine de prédominance des deux formes de l'azote (NH_3 et NH_4^+) en phase aqueuse en fonction du pH.

B-3. Un effluent aqueux contient $C_P = 4.10^{-3} mol.L^{-1}$ de phosphore ($[H_3PO_4]+[H_2PO_4^-]+[HPO_4^{2-}]+[PO_4^{3-}] = 4.10^{-3} mol.L^{-1}$) et $C_N = 15.10^{-3} mol.L^{-1}$ d'azote ammoniacal ($[NH_3]+[NH_4^+] = 15.10^{-3} mol.L^{-1}$). Le pH de cet effluent est maintenu égal à 9,5.

B-3-1) Calculer sa concentration molaire en PO_4^{3-}.

B-3-2) Calculer sa concentration molaire en NH_4^+.

B-3-3) Quelle masse minimale, exprimée en kg, de chlorure de magnésium ($MgCl_2$, sel totalement soluble dans les conditions utilisées) doit-on introduire dans 5 m^3 d'effluent pour :

B-3-3-1) Faire apparaître le précipité de struvite ?

B-3-3-2) Avoir une concentration finale en phosphore de l'effluent égale à 10% de sa concentration initiale ? Vérifier que dans ces conditions l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_{2(s)}$) ne se forme pas.

B-3-4) Quelle est, à pH=9,5, la fraction maximale de phosphore que l'on peut précipiter sous forme de struvite sans observer la formation d'hydroxyde de magnésium.

C. PROCEDES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS GAZEUX CHARGES EN COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV)

Présentation : Ces procédés sont classés en deux catégories. Les procédés destructifs aboutissent à l'oxydation en dioxyde de carbone et eau des molécules organiques (si celles-ci ne contiennent que les éléments C, H et O). Les procédés récupératifs permettent de recycler les composés organiques volatils après les avoir concentrés soit sous forme de liquide (cryocondensation), soit dans un solvant liquide (absorption) soit sur un solide (adsorption sur charbon actif ou sur zéolithes). Nous nous intéresserons ici à un procédé destructif : l'incinération ou oxydation à haute température et à un procédé récupératif : l'adsorption.

Données et recommandations spécifiques à la partie C

- Tous les gaz (ou vapeurs) sont parfaits.

- L'incinérateur et l'échangeur de chaleur sont parfaitement calorifugés et fonctionnent de façon isobare.

Propriétés thermodynamiques dans l'état gaz parfait des divers composés

Composé	Ethanol (vapeur)	Heptane (vapeur)	Dioxygène (gaz)	Diazote (gaz)	Dioxyde de carbone (gaz)	Eau (vapeur)
$\Delta_f H°$à 25°C ($J.mol^{-1}$)	- 234 950	- 187 650	0	0	-393 510	-241 810
Cp moyen ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	105	156	32,7	30,6	48,7	37,2

C-1. Etude de l'oxydation thermique (ou incinération)

L'effluent A à traiter est constitué par de l'air sec pollué par des vapeurs d'heptane (C_7H_{16}) et d'éthanol (C_2H_5OH). Il est initialement à θ_1=25 °C et à P_1=1 bar, sa teneur en heptane est égale à $20,041 g.m^{-3}$ et celle en éthanol est égale à $4,607 g.m^{-3}$.

C-1-1) Calculer par m^3 d'effluent A : le nombre de moles d'heptane, d'éthanol, de diazote et de dioxygène.

C-1-2) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation par le dioxygène de la vapeur d'heptane en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C.

C-1-3) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation par le dioxygène de la vapeur d'éthanol en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau. Calculer l'enthalpie standard de cette réaction à 25°C.

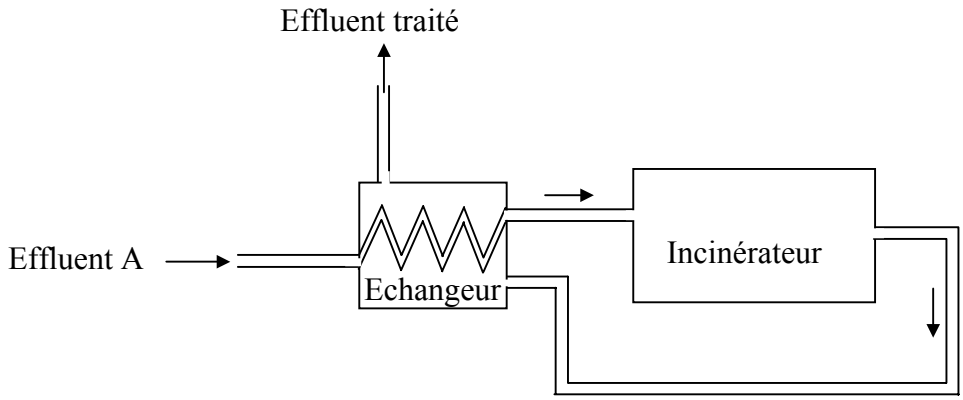
C-1-4) L'installation traite, en régime stationnaire, $54\,000 m^3.h^{-1}$ d'effluent A. Les réactions d'oxydation de l'heptane et de l'éthanol sont totales. Etablir, pour une seconde de fonctionnement, le bilan matière de l'installation. Ce bilan matière consiste à déterminer le nombre de moles de chaque composé à l'entrée et à la sortie de l'incinérateur.

C-1-5) En considérant que l'effluent A entre à 25°C dans l'incinérateur, déterminer sa température à la sortie.

C-1-6) En pratique, de façon à avoir une température plus élevée dans la chambre de combustion, on réalise, conformément à la figure 1, le préchauffage de l'effluent A en le mettant en contact thermique, au sein d'un échangeur de chaleur, avec les gaz qui sortent de l'incinérateur. Ce préchauffage permet de porter l'effluent A, initialement à 25°C, à 450°C (température à son entrée dans l'incinérateur). Quelle sera dans ces nouvelles conditions la température de l'effluent traité :
  C-1-6-1) A sa sortie de l'incinérateur ?
  C-1-6-2) A sa sortie de l'échangeur de chaleur après avoir préchauffé l'effluent à traiter ?

Tournez la page S.V.P.

Figure 1 : Schéma de l'installation avec préchauffage



C-2. Etude d'un mélange de composés organiques volatils récupéré après un cycle d'absorption-désorption.

L'adsorption des composés organiques volatils sur un solide poreux (charbon actif ou zéolithe) est mise en œuvre dans une colonne remplie de ce matériau. Lorsque l'adsorbant est saturé, l'étape de désorption ou de régénération est déclenchée. Celle-ci peut se faire grâce à un courant d'air chaud ou de vapeur d'eau ou par variation de pression ou par effet Joule. Nous nous intéresserons ici à un mélange binaire, obtenu lors de l'étape de régénération, constitué par du propan-1-ol (C_3H_8O, composé 1) et de l'éthylbenzène (C_8H_{10}, composé 2). Le diagramme d'équilibre liquide – vapeur de ce mélange est tracé sur la figure 2 pour une pression égale à 1 atmosphère.

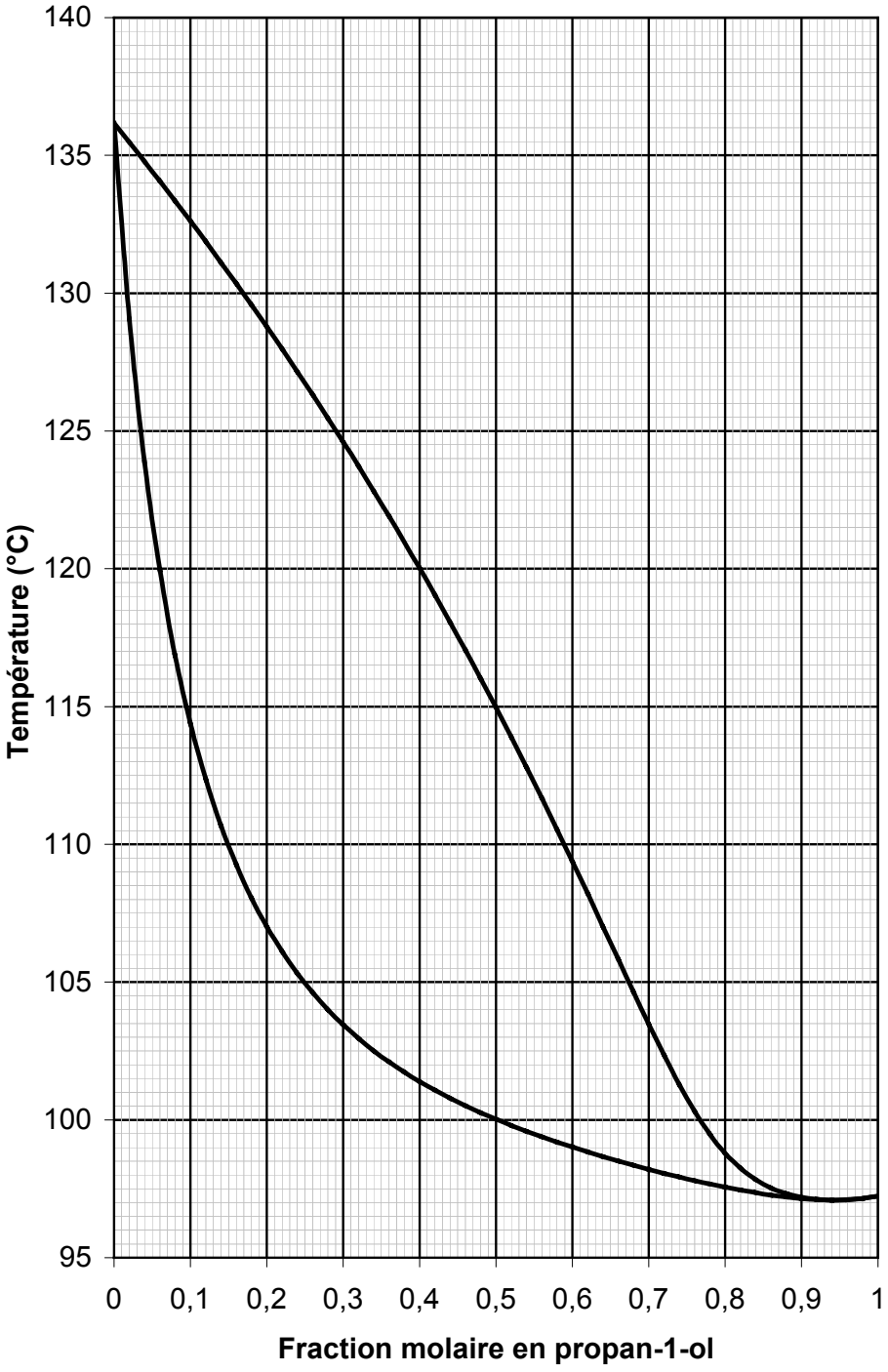
C-2-1) Lire sur le diagramme de la figure 2 la température d'ébullition de l'éthylbenzène à $P = 1\text{atm}$. Quel est du propan-1-ol et de l'éthylbenzène le composé le plus volatil ? Justifier votre réponse.

C-2-2) Quelle est, sous P=1 atmosphère, la température de rosée d'un mélange contenant 40% en mole d'éthylbenzène. Une phase vapeur contenant 40% en mole d'éthylbenzène est refroidie, sous P=1 atmosphère. Quelle est la composition molaire en éthylbenzène de la première goutte de liquide obtenue ?

C-2-3) On souhaite que le refroidissement, sous P=1 atmosphère, de 100 moles d'une phase vapeur contenant 40% en mole d'éthylbenzène conduise à une phase liquide ayant une fraction molaire en éthylbenzène égale à 0,75. A quelle température doit-on opérer ? Calculer dans ces conditions le nombre de moles d'éthylbenzène contenu dans la phase liquide obtenue.

C-2-4) On porte à 110°C, sous P=1 atmosphère, 10 kg d'un mélange contenant 70% en masse d'éthylbenzène. Déterminer la composition molaire de la phase liquide et de la phase vapeur obtenues. Calculer la masse totale de la phase liquide à l'équilibre.

Figure 2 : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange de propan-1-ol et d'éthylbenzène (P = 1 atm)



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
- Structure des molécules : Lewis, géométrie et polarité
- Système physico-chimique et état final d'une transformation chimique
- Réactions de dissolution et de précipitation
- Réactions acide-base
- Premier principe appliqué aux transformations physico-chimiques : grandeurs standard de réaction et effets thermiques

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