Concours Commun INP (CCINP), France

Session 2013, filière MP

Chimie

Durée : 2 heures

Ce que traite le sujet

- Partie A : dégradation du m-crésol par le dioxygène
- Partie B : cinétique de photo-oxydation
- Partie C : diagramme potentiel-pH et titrage conductimétrique

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/2013/chimie

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

CONCOURS COMMUNS POLYTECHNIQUES

EPREUVE SPECIFIQUE - FILIERE MP

CHIMIE

Durée : 2 heures

N.B. : 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.

Les calculatrices sont autorisées

Etude de certains traitements des effluents urbains avant rejet

Ce problème, bien que loin de la réalité, donne une image 'partielle' des phénomènes ayant lieu et des traitements appliqués dans un bassin de traitement d'effluents urbains.

Données :

- Seules les espèces indiquées dans le texte seront considérées.
- Tous les gaz seront considérés parfaits ; zéro absolu $(T = 0\,K)$ à -273 °C.
- Les activités des solutés seront assimilées aux concentrations.
- L'activité d'un solvant ou d'un solide pur, sera prise égale à 1 (échelle des concentrations : $mol.L^{-1}$).
- Constante des gaz parfaits $R = 8{,}31\ J.mol^{-1}.K^{-1}$; Constante de Faraday $F = 9{,}65.10^4\ C.mol^{-1}$.
- A 298 K, $(\ln 10) \times RT/F = 0{,}059$ V.
- Constante d'équilibre des réactions à 25 °C : $Al(OH)_{3(s)} \Leftrightarrow Al^{3+} + 3HO^- : K'° = 2.10^{-33}$

  $Al(OH)_{3(s)} + HO^- \Leftrightarrow Al(OH)_4^- : K''° = 10$
- Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$.

Système considéré	$H_3O^+/H_{2\,(gaz)}$	$Al^{3+}/Al_{(s)}$	$CO_{2gaz}/CH_3-C_6H_4-OH$	$O_{2\ dissous}/H_2O$
Potentiels redox standards (E°) / ESH (V), à 25 °C	0,000	−1,670	0,312	1,243

- ESH : électrode standard à hydrogène.
- Masses molaires (en $g.mol^{-1}$) : H : 1 ; Na : 23 ; Al : 27 ; N : 14 ; O : 16.
- Le nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3$ est soluble dans l'eau et totalement dissocié en Al^{3+} et NO_3^-.
- L'air atmosphérique contient 21 % de dioxygène O_2 et 79 % de diazote N_2 (% molaires).

Ion en solution	H_3O^+	HO^-	NO_3^-	Na^+	Al^{3+}	$Al(OH)_4^-$
Conductivité ionique molaire limite de l'ion j λ_j°, à 25 °C $(S.m^2.mol^{-1})$	350.10^{-4}	198.10^{-4}	71.10^{-4}	50.10^{-4}	183.10^{-4}	60.10^{-4}

Rappel :

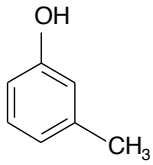
Conductivité équivalente ionique molaire limite de l'ion j (cation j^{z+} ou anion $j'^{z'-}$) $= \lambda_{e\,j}^\circ = \dfrac{\lambda_j^\circ}{|z_j|}$.

Contexte du problème

Les eaux usées de grandes agglomérations sont souvent récoltées dans des bassins d'épuration pour subir divers traitements avant d'être rejetées et/ou valorisées. Ces effluents urbains sont très chargés en composés minéraux et organiques, en particulier des graisses, de l'acétate de cellulose, des composés phénoliques, des crésols, de l'urée, des tensioactifs...

Un des traitements subis par ces effluents est un brassage par un courant d'air qui assure le passage du dioxygène (O_2) dans la solution et permet l'oxydation de certaines substances.

PARTIE A – Dégradation du m-crésol par le dioxygène (O_2) atmosphérique



Dans ce problème, on souhaite étudier la dégradation des crésols par action de O_2 atmosphérique et ce, afin de proposer un dispositif permettant de contrôler partiellement l'aération d'un bassin d'épuration.
Dans un souci de simplification, tous les composés de la famille des crésols seront supposés se comporter comme le méta-crésol (noté m-crésol) aussi, l'effluent sera supposé contenir uniquement du m-crésol ($CH_3-C_6H_4-OH$) à la concentration de 5.10^{-3} mol.L^{-1} et à un pH légèrement acide.

1.a Ecrire la demi-équation électronique (notée (R1)) d'oxydation d'une mole de m-crésol ($CH_3-C_6H_4-OH$) en dioxyde de carbone (CO_2) gazeux.

1.b Nommer, puis écrire la loi permettant de calculer le potentiel d'équilibre (potentiel à courant nul $E_{I=0}$) d'un système redox du type : $Ox + ne^- \rightarrow Red$.

1.c Ecrire la loi dans le cas de (R1), puis calculer, à 298 K, le potentiel à courant nul ($E_{I=0\ 1}$) d'une électrode immergée dans une solution de pH = 6,5 contenant le m-crésol à la concentration de 5.10^{-3} mol.L^{-1} ; la pression partielle de CO_2 sera prise égale à $3{,}16.10^{-2}$ bar.

2.a Ecrire la demi-équation électronique (notée (R2)) de réduction d'une mole de dioxygène dissous en eau.

2.b Calculer, à 298 K, le potentiel à courant nul ($E_{I=0}$) pris par une électrode au contact du système $O_{2\ dissous}/H_2O$, à $pH = 6{,}5$ et ce, pour les trois concentrations en O_2 dissous suivantes :
$C_{O_2\ a} = 1.10^{-6}$ mol.L^{-1} ; $C_{O_2\ b} = 239.10^{-6}$ mol.L^{-1} et $C_{O_2\ c} = 1\,140.10^{-6}$ mol.L^{-1}.
On notera ces potentiels respectivement $E_{I=0\ 2a}$, $E_{I=0\ 2b}$ et $E_{I=0\ 2c}$.

3.a Ecrire, dans le sens 'spontané', l'équation de la réaction chimique (notée (R3)) susceptible de se produire entre $CH_3-C_6H_4-OH$ et $O_{2\ dissous}$. Les coefficients stœchiométriques retenus doivent être les plus faibles entiers possibles.

3.b Exprimer et calculer à 298 K $A_3°$, l'affinité chimique standard de réaction de l'équation de la réaction chimique (R3).

3.c En déduire, à 298 K, la valeur de la constante d'équilibre $K°_{(R3)}$ correspondante et conclure.

4.a Soit la pile B constituée par la chaîne symbolique suivante :

Pt,	$CO_{2\ gaz}$	/	H_3O^+,	$CH_3-C_6H_4-OH$	//	H_3O^+	/	$O_{2\ dissous}$,	Pt
	0,0316 bar		pH = 6,5	5.10^{-3} mol.L^{-1}		pH = 6,5		$C_{O_2\ a}$ ou $C_{O_2\ b}$ ou $C_{O_2\ c}$	

Calculer, à 298 K, les valeurs de la force électromotrice de la pile B (notées fem_a, fem_b, fem_c) pour les trois concentrations différentes de O_2 dissous (question **2.b**).

4.b Sachant que les concentrations $C_{O_2\ a}$, $C_{O_2\ b}$ et $C_{O_2\ c}$ correspondent approximativement aux pressions en O_2 de 0,0008, 0,21 et 1 bar, donner une plage des valeurs pour le couple de paramètres ' fem - p_{O_2} ' pour la pile B.

4.c Le bassin de traitement par aération des effluents, constitue un système en évolution, dont le potentiel à courant nul (appelé potentiel mixte) est un paramètre qui permet d'approcher son état redox global. En supposant que l'évolution de la fem de la pile B, pourrait être utilisée pour obtenir une idée approchée de l'évolution du potentiel mixte du système contenu dans le bassin, proposer à l'opérateur chargé du suivi du bassin, 'un dispositif pratique' lui permettant d'avoir une idée quant à la nécessité d'actionner (ou pas) les turbines d'aération (air ou O_2 pur). Réponse en moins de 3 lignes.

PARTIE B – Cinétique de photo-oxydation des composés hydroxy-aromatiques

La photo-oxydation, par le dioxygène (O_2) dissous en solution, des polluants organiques (le m-crésol par exemple) peut être catalysée par le dioxyde de titane (TiO_2) solide et conduit aux CO_2 et H_2O.

L'étude bibliographique montre que dans certaines conditions (température supérieure à 25 °C ; quantité du catalyseur 'élevée' ; $C_{O_2\ \text{dissous}}$ 'constante' = solubilité) la loi de vitesse de photo-oxydation pourrait s'écrire sous la forme :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_\chi\ K_a C}{1 + K_a C} \text{ (notée LV1),}$$

où k_χ est une constante apparente de vitesse de la réaction, C la concentration en polluant et K_a une constante caractéristique de l'équilibre de fixation des réactants sur le catalyseur solide. A la température de 30 °C et dans le système d'unités considéré dans ce problème, K_a vaut $16750\ \text{mol}^{-1}.\text{L}$.

5.a Intégrer la loi de vitesse proposée et établir une relation reliant le temps (t) à la concentration (C) du polluant.

5.b Afin de vérifier (partiellement) la validité de la loi de vitesse proposée dans le cas de la réaction de photo-oxydation du m-crésol, une campagne de mesures cinétiques est réalisée ; l'avancement de la réaction est suivi en mesurant, par chromatographie en phase liquide, la concentration résiduelle du m-crésol et les résultats sont consignés dans le **tableau 1**. Vérifier graphiquement sur la copie que la loi intégrée (obtenue en **5.a**) est en accord avec les résultats expérimentaux.

$C_{\text{m-crésol}}\ (\text{mol.L}^{-1})$	0,0050	0,0040	0,0030	0,0020	0,0010
temps (min)	0	38,7	77,6	116,7	156,5

Tableau 1 : évolution temporelle de la concentration du m-crésol. $p_{O_2} = 1\text{bar}$; solution effluente supposée 'continuellement' saturée en dioxygène. Catalyseur : TiO_2. Température = 30 °C.

5.c Déduire la valeur de la constante apparente de vitesse k_χ et préciser son unité.

5.d Une deuxième expérience a été réalisée à une température de 5 °C, les autres conditions opératoires restant identiques aux précédentes. Les résultats obtenus sont consignés dans le **tableau 2**.

$C_{\text{m-crésol}}\left(\text{mol.L}^{-1}\right)$	0,00500	0,00402	0,00304	0,00206	0,00108
temps (min)	0	40	80	120	160

Tableau 2 : évolution temporelle de la concentration du m-crésol. $p_{O_2} = 1\text{bar}$; solution effluente supposée 'continuellement' saturée en dioxygène. Catalyseur utilisé TiO_2. Température : 5 °C.

Dans ces conditions, la loi de vitesse de la réaction de photo-oxydation du m-crésol, peut se mettre sous la forme : $-\frac{dC}{dt} = k\ C^{\delta}$ (notée LV2).

5.d.1 Commenter brièvement (moins de deux lignes) l'évolution temporelle de la concentration en polluant (**tableau 2**).

5.d.2 Déterminer graphiquement sur la copie, l'ordre (δ) de la réaction et la constante de vitesse *k*, dont on précisera l'unité.

5.e Comparer la loi de vitesse (LV2) explicitée en **5.d**, avec (LV1) et montrer 'qualitativement' l'effet de la température sur la constante caractéristique de l'équilibre de fixation des réactants sur le catalyseur solide (K_a).
Quelle relation lie *k* à k_χ ?

PARTIE C – Diagramme potentiel-pH et titrage conductimétrique

Les effluents à traiter peuvent, selon leur origine, contenir divers cations (divalents ou trivalents) à des teneurs variables, pouvant dans certains cas atteindre quelques g.L^{-1} d'effluent.
On supposera, pour simplifier, que l'ensemble des cations susceptibles d'être présents dans les effluents se comportent comme un seul, l'aluminium Al^{3+} (le contre ion considéré sera NO_3^-) et un des objectifs de cette partie est la détermination de la teneur de cet aluminium (Al^{3+}), notée y et exprimée en g.L^{-1}.

6. Diagramme potentiel-pH 'simplifié' d'aluminium $\left(C_{\text{espèces dissoutes}} = 10^{-2}\,\text{mol.L}^{-1}\right)$.

6.a.1 Donner le nombre d'oxydation de l'élément aluminium dans les espèces : Al, Al^{3+}, $Al(OH)_3$, $Al(OH)_4^-$.

6.a.2 Ecrire les équations des demi-réactions électroniques (d'oxydoréduction) faisant intervenir les couples d'espèces suivants :

Al^{3+} et $Al_{(s)}$	$Al(OH)_{3(s)}$ et $Al_{(s)}$	$Al(OH)_4^-$ et $Al_{(s)}$

Lorsque nécessaire, les réactions seront équilibrées en utilisant l'ion hydroxyde HO^-.

6.b.1 Ecrire l'équation donnant le potentiel à courant nul d'une électrode d'aluminium (Al) immergée successivement dans : - une solution contenant Al^{3+} ;

- une suspension contenant $Al(OH)_{3\ (s)}$;
- une solution contenant $Al(OH)_4^-$.

6.b.2 Ecrire (en fonction des constantes d'équilibre, des concentrations et des activités adéquates) les équations donnant le pH d'une solution contenant les couples d'espèces suivants :

Al^{3+} et $Al(OH)_{3(s)}$	$Al(OH)_{3(s)}$ et $Al(OH)_4^-$

6.c Les cinq segments (en trait plein) du diagramme potentiel-pH (qualitatif) fourni à la **figure 1**, représentent les 'frontières' des domaines de prédominance (ou d'existence) des différentes espèces. Après avoir reproduit la **figure 1** sur votre copie, placer les espèces concernées dans leurs domaines respectifs.

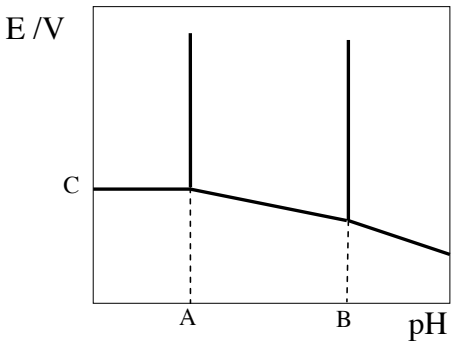


Figure 1

7. La détermination de la teneur en ions Al^{3+} est réalisée à l'aide d'un dosage conductimétrique.

7.a Décrire brièvement la sonde de conductimétrie utilisée.

7.b Nommer la grandeur mesurée (notée L) dont la variation en fonction du volume de soude versé, permet d'accéder au point d'équivalence. Préciser son unité.

7.c Rappeler la relation liant la grandeur L avec les caractéristiques géométriques de la sonde et la conductivité de la solution (notée $\chi_{solution}$) dont on précisera l'unité.

7.d Rappeler la relation liant la conductivité ionique (χ_j) d'un ion (j^{z+} ou $j'^{z'-}$) à sa concentration C_j. En déduire la relation donnant la conductivité ionique ($\chi_{solution}$) d'une solution donnée.

8. Un litre d'effluent (noté E_f), dans lequel est ajouté de l'acide nitrique, est concentré, par évaporation sous vide, jusqu'à obtention d'un résidu liquide (noté R_L), dont le volume est $10\ cm^3$; la concentration d'acide nitrique dans ce résidu vaut alors $0{,}05\ mol.L^{-1}$. L'ion Al^{3+} contenu dans le résidu R_L est dosé par de la soude (NaOH à $0{,}25\ mol.L^{-1}$).

La **figure 2** présente la variation (lors du dosage des $10\ cm^3$ du résidu R_L par de la soude) de $\chi_{solution}$ et $L_{solution}$, en fonction du volume de soude versé dans le résidu liquide (R_L).

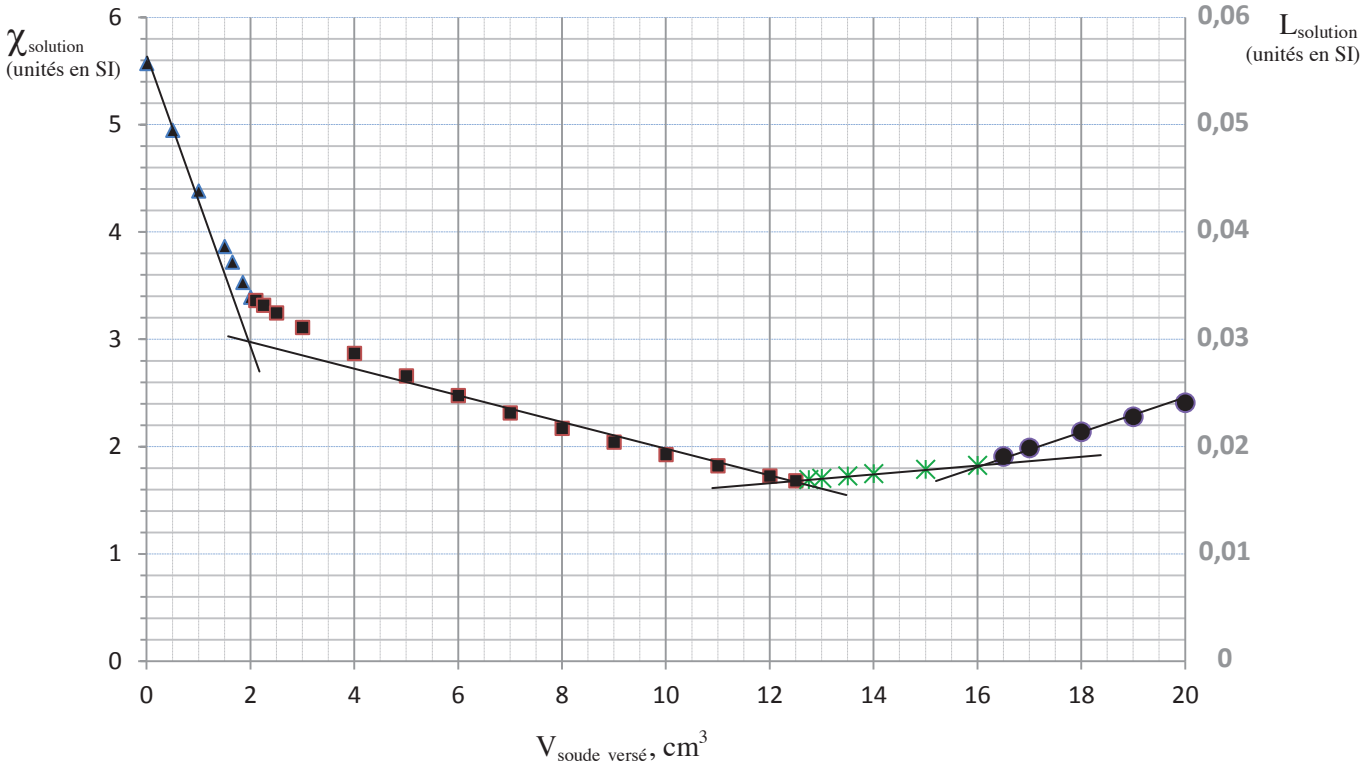


Figure 2

8.a La courbe de dosage obtenue présente quatre parties assimilées à des segments de droite et trois volumes équivalents (notés V_{E1}, V_{E2} et V_{E3}).

8.a.1 Pour chacun des domaines suivants : $0 < V < V_{E1}$; $V_{E1} < V < V_{E2}$; $V_{E2} < V < V_{E3}$; préciser l'équation de réaction associée. Relever sur le graphe les valeurs V_{E1}, V_{E2} et V_{E3}.

8.a.2 Déterminer la quantité de matière (en moles) de $Al(NO_3)_3$ dans le résidu R_L.

8.a.3 En déduire la teneur y en Al^{3+} (g d'élément Al par litre d'effluent).

8.b

8.b.1 Identifier les espèces chimiques présentes dans le bécher lorsque $15\ cm^3$ de soude ont été ajoutés dans les $10\,cm^3$ du résidu R_L (on négligera dans cette question les ions provenant de la dissociation de l'eau, ainsi que les ions provenant de la dissociation 'éventuelle' de $Al(OH)_3$).

8.b.2 Déterminer les concentrations des espèces chimiques qui sont dissoutes dans cette solution.

8.b.3 Vérifier, à l'aide des données fournies en début du problème, la valeur de χ (ou de L) indiquée dans la courbe de la **figure 2**, lorsqu'un volume de soude de $15\ cm^3$ a été versé.

Note : de nombreux équilibres acido-basiques, ainsi que la présence de divers complexants dans les effluents, peuvent rendre ce type de dosage 'très' délicat.

Fin de l'énoncé.

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
- Thermodynamique de l'oxydoréduction : enthalpie libre, potentiels et pile
- Second principe : enthalpie libre, potentiel chimique et équilibre chimique
- Cinétique : évolution temporelle d'un système chimique
- Diagrammes potentiel-pH
- Titrages et dosages
- Réactions de dissolution et de précipitation

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