

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

**CONCOURS EXTERNE D'ACCES AU CORPS DES  
TECHNICIENS DE RECHERCHE ET DE FORMATION  
DU MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE**

**BAP B : Sciences Chimiques et Sciences des Matériaux  
Spécialité : Technicien chimiste**

**Session 2005**

-----  
**EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE**  
**(Durée : 3 heures ; coefficient 3)**  
-----

Aucun document n'est autorisé.

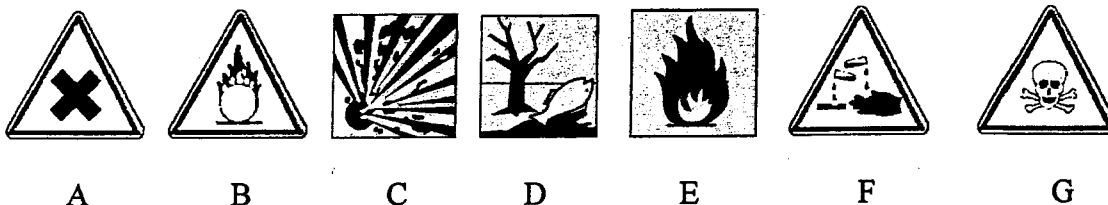
L'usage des calculatrices électroniques de poche est autorisé, conformément à la circulaire n° 99-186 du 16 Novembre 1999.

Ce dossier comprend 8 pages imprimées recto. Veuillez vérifier en début d'épreuve s'il est complet et signaler toute anomalie.

Les diverses parties du sujet sont indépendantes.

### PROBLEME 1.

- 1- Sous quelle forme se présente l'hydroxyde de sodium dans le commerce, le plus souvent ? Quelle(s) précaution(s) faut-il prendre pour le manipuler ? Pourquoi ? Quel inconvénient pratique cela engendre-t-il ?
- 2- Voici un certain nombre de pictogrammes que les fabricants font apparaître sur les emballages de produits chimiques.



- a) Donner la signification des pictogrammes suivants :  
B                      D                      G
- b) Attribuer à chacun des produits ci-dessous le(s) pictogramme(s) qui le concerne(nt).  
Soude                      Acide chlorhydrique
- c) Quelles précautions doivent être prises en vue d'utiliser une solution d'acide chlorhydrique concentrée ?
- d) Par mégarde, votre voisin casse le récipient contenant la solution précédente et reçoit des projections sur la figure. Que faites-vous ?

### PROBLEME 2.

- 1- a) Indiquer la formule chimique des composés suivants :  
oxyde de titane (IV)    oxyde de fer (II)    sulfate de baryum
- b) Donner la formule développée des composés suivants :  
éthanoate d'éthyle    pentan-3-one    cyclohexane    acide benzoïque
- c) Donner le nom des composés ci-dessous:  
KHCO<sub>3</sub>                      HNO<sub>3</sub>                      CH<sub>2</sub>=CHCl
- 2- Après avoir agité un mélange formé d'eau et d'hexane (d = 0,66), on laisse reposer. Que voit-on ?  
Même question avec un mélange comprenant de l'eau et de l'éthanol (d = 0,78).
- 3- Associer à chaque produit suivant le composé chimique principal qu'il contient.
- | Produit               | Composé chimique      |
|-----------------------|-----------------------|
| parfum                | acétone               |
| dissolvant            | carboxylate de sodium |
| savon                 | eau oxygénée          |
| teinture pour cheveux | ester                 |
- 4- Ecrire la correspondance en puissance de 10 de :  
a) microlitre                      b) nanomètre                      c) kilogramme  
d) picoseconde                      e) femtomole

- 5- Le pH d'une crème hydratante pour le visage doit se situer vers :

4                      7                      9                      12

### PROBLEME 3.

- 1- Indiquer si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses. Justifier brièvement.
- le radium  $^{226}_{88}\text{Ra}$  et le radon  $^{226}_{86}\text{Rn}$  sont isotopes.
  - la masse du noyau de radium est égale à la somme des masses de ses nucléons.
  - Le noyau de polonium  $^{208}_{84}\text{Po}$  est composé de 84 neutrons et 124 protons.
- 2- Parmi les couples acide/base de l'eau, ci-dessous, quel est (ou quels sont) celui (ou ceux) correctement écrit(s) ?
- $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$
  - $\text{H}_3\text{O}^+/\text{HO}^-$
  - $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$
  - $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$
  - $\text{HO}^-/\text{H}_3\text{O}^+$
- 3- Pour chacune des questions suivantes, indiquer si la proposition formulée est vraie ou fausse.
- Une solution aqueuse d'un monoacide a pour concentration  $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  :
    - si  $[\text{H}_3\text{O}^+] < c$ , alors l'acide est faible.
    - si  $\text{pH} = 2$ , alors l'acide est fort.
    - si  $\text{pH} = 3$ , alors l'acide est totalement dissocié dans l'eau.
  - Soit une solution d'un acide HA dont le  $\text{pK}_a$  du couple associé  $\text{HA}/\text{A}^-$  est 4,2 :
    - l'espèce  $\text{A}^-$  prédomine pour  $\text{pH} = 6,2$ .
    - l'espèce HA prédomine pour  $\text{pH} = 5,5$ .
    - les espèces  $\text{A}^-$  et HA sont en quantité égale pour  $\text{pH} = 4,2$ .

### PROBLEME 4.


- 1- Vous êtes chargé de commander un produit. Vous constatez que deux fournisseurs proposent strictement le même composé à un prix différent. A partir de leur extrait de catalogue, lequel choisiriez-vous ? Justifier votre réponse.

Fournisseur A :

**2,4-Dichlorobenzoyl chloride, 98%**

[89-75-8] DCOC  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$  FW 209,46  $\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$  mp 21° bp 150° (34mm) 100ml 32,00

d 1,4900  $n_D^{20}$  1,5917-1,5937 Fp 137° Beil. 9, 342

 R 34; S 26 28A UN 1759 8,II

LACHRYMATOR MOISTURE SENSITIVE RTECS # DM6636733


EINECS 201-936-4 TSCA

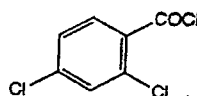
Fournisseur B :

**2,4-Dichlorobenzoyl chloride, 98%**

$\text{C}_7\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$  FW 209,46 [89-75-8] mp ca 18° bp 150°/34mm fp 137°  
d 1,49  $n_D^{20}$  1,5920 RTECS DM6636733 EINECS 201-936-4 TSCA  
BRN 608234 UN 3265

CORROSIVE / MOISTURE SENSITIVE

 R:34  
S:26-36/37/39-45



100g 26.60

2- Vous devez ranger les composés ci-dessous dans l'endroit approprié parmi les suivants : armoire de sécurité ; armoire à solvants (ventilée) ; réfrigérateur ; dessiccateur ; placard général pour produits chimiques.

- Composés : bromure de potassium : KBr. (A)  
 cyanure de potassium : KCN (B)  
 peroxyde de benzoyle :  $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C_6H_5$  (C)  
~~Chlorobenzène~~ :  $C_6H_5Br$  (D)  
 éther diéthylique :  $C_2H_5-O-C_2H_5$  (E)

Un produit par endroit.

### PROBLEME 5.

1- La constante d'acidité de l'acide monochloroéthanoïque  $Cl-CH_2-COOH$  dans l'eau à  $25^\circ C$  est  $K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$ .

a) Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$  et le pH des solutions aqueuses de cet acide pour les concentrations successives :

$$10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

b) Comparer les valeurs de pH trouvées à celles de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique de mêmes concentrations.

2- Calculer le pH d'une solution contenant  $30 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de benzoate de sodium :  $C_6H_5COO^- Na^+$

Donnée :  $pK_a (C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-) = 4,7$   $K_{eau} = 10^{-14}$

### PROBLEME 6.

En solution aqueuse le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  se décompose lentement pour former de l'eau et du dioxygène. La décomposition est accélérée par divers facteurs.

1- Citer deux utilisations du peroxyde d'hydrogène.

2- Montrer que la réaction de décomposition est une réaction d'oxydo-réduction.

En déduire l'équation bilan de cette réaction.

Sachant qu'on appelle **titre en volume** le volume de dioxygène, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, que peut libérer un litre de solution de peroxyde d'hydrogène selon l'équation de décomposition précédente.

3- Calculer la concentration d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 10 volumes. (volume molaire = 22,4 L).

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène réalisée en présence d'ions fer (II).

Pour cela, huit béchers contenant chacun  $V_0 = 10 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration  $C_0 = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  sont préparés. L'ensemble est placé dans une enceinte thermostatée où la température est de  $\theta_1 = 20^\circ C$ .

A l'instant  $t = 0 \text{ s.}$ , on ajoute dans chaque bécher quelques gouttes d'une solution contenant des ions fer (II).

A l'instant  $t$ , on prend un des huit béchers. On ajoute une grande quantité d'eau glacée dans celui-ci. On dose ensuite le peroxyde d'hydrogène, en milieu acide sulfurique, à l'aide d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration  $C_{KMnO_4} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le volume  $V_{KMnO_4}$  versé pour obtenir l'équivalence est noté.

- 4- Ecrire les demi-équations d'oxydo-réduction et l'équation bilan de la réaction de dosage.
- 5- Quel est le rôle des ions fer (II) ? Quel est le rôle de l'ajout d'eau glacée ? Quel changement de teinte observe-t-on dans le bécher à l'équivalence ? Expliciter.
- 6- Un élève doit préparer 200 mL de la solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration  $C_{\text{KMnO}_4} = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à partir d'une solution mère (notée S) de concentration  $C_S = 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour réaliser cela, il prélève 10 mL de solution S à l'aide d'une pipette jaugée. Il les verse dans un bécher et complète avec de l'eau distillée jusqu'à la graduation 200 mL. L'élève a commis deux erreurs. Lesquelles ? Justifier et comment les corriger ?

Sur le graphe de l'annexe 1, la concentration en peroxyde d'hydrogène restant, à 20°C et à 40°C, en fonction du temps est représentée. La vitesse instantanée volumique de disparition de peroxyde d'hydrogène aux temps  $t_1 = 12 \text{ min.}$  et  $t_2 = 20 \text{ min.}$  est mesurée.

$$v = 1,1 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1} \qquad v' = 1,6 \text{ mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$$

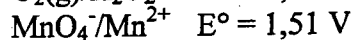
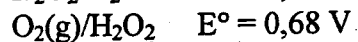
- 7- a) Définir la vitesse instantanée volumique de disparition de peroxyde d'hydrogène à l'instant t. Comment la détermine-t-on graphiquement ?
- b) Attribuer à chacun des temps  $t_1$  et  $t_2$ , la valeur de la vitesse volumique instantanée qui lui correspond. Justifier brièvement.
- c) Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction  $\tau_1$  à 20°C.

Les mêmes expériences sont maintenant réalisées à la température  $\theta_2 = 40^\circ\text{C}$ . On obtient la courbe 2 de l'annexe 1.

- d) Déterminer graphiquement le nouveau temps de demi-réaction  $\tau_2$ .  
Que peut-on conclure en comparant les valeurs de  $\tau_1$  et de  $\tau_2$  ?

Données :

Potentiel standard



Couleur de l'espèce chimique en solution

Ion fer (II) : vert

Ion  $\text{Mn}^{2+}$  : incolore

Ion fer (III) : brun

Ion  $\text{MnO}_4^-$  : violet

### PROBLEME 7.

L'addition de l'acide bromhydrique sur un alcène conduit à la formation d'un composé monobromé de masse molaire  $M = 137 \text{ g.mol}^{-1}$ .

- 1- Déterminer la formule brute de ce composé monobromé.
- 2- Quels sont les différents isomères de constitution possibles ? Donner pour chacun d'eux la formule semi-développée correspondante ainsi que leur nom.
- 3- L'un des isomères ( $A_1$ ) possède un carbone asymétrique. Quel type d'isomérisation  $A_1$  présente-t-il ? Donner une représentation des stéréoisomères correspondants.
- 4- Donner la structure du (ou des) alcène(s) permettant l'obtention de cet isomère  $A_1$ . Indiquer leur configuration, s'il y a lieu.

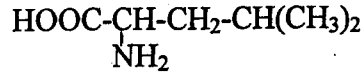
Donnée :  $\text{H} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

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

$\text{Br} = 80 \text{ g.mol}^{-1}$

### PROBLEME 8.

On considère la molécule de leucine :



a) Quelle est la famille d'un tel composé ? Donner son nom en nomenclature systématique.

Ce composé présente deux couples acido-basiques dont les pKa sont  $\text{pK}_{a1} = 2,36$  et  $\text{pK}_{a2} = 9,6$ .

b) Ecrire le couple acide/base correspondant à chacun de ces pKa .

c) Représenter la forme majoritaire de cette molécule à  $\text{pH} = 1$  et à  $\text{pH} = 11$ .

Sous quelle forme majoritaire se trouve la leucine en solution aqueuse ( $\text{pH} \# 7$ ) ?

### PROBLEME 9.

On réalise quatre dosages dont les graphes sont ceux de la figure 1 ci-dessous et dont solutions à titrer et titrantes sont celles indiquées dans le tableau A.

Graphes : pH en fonction du volume (en ml) de la solution titrante

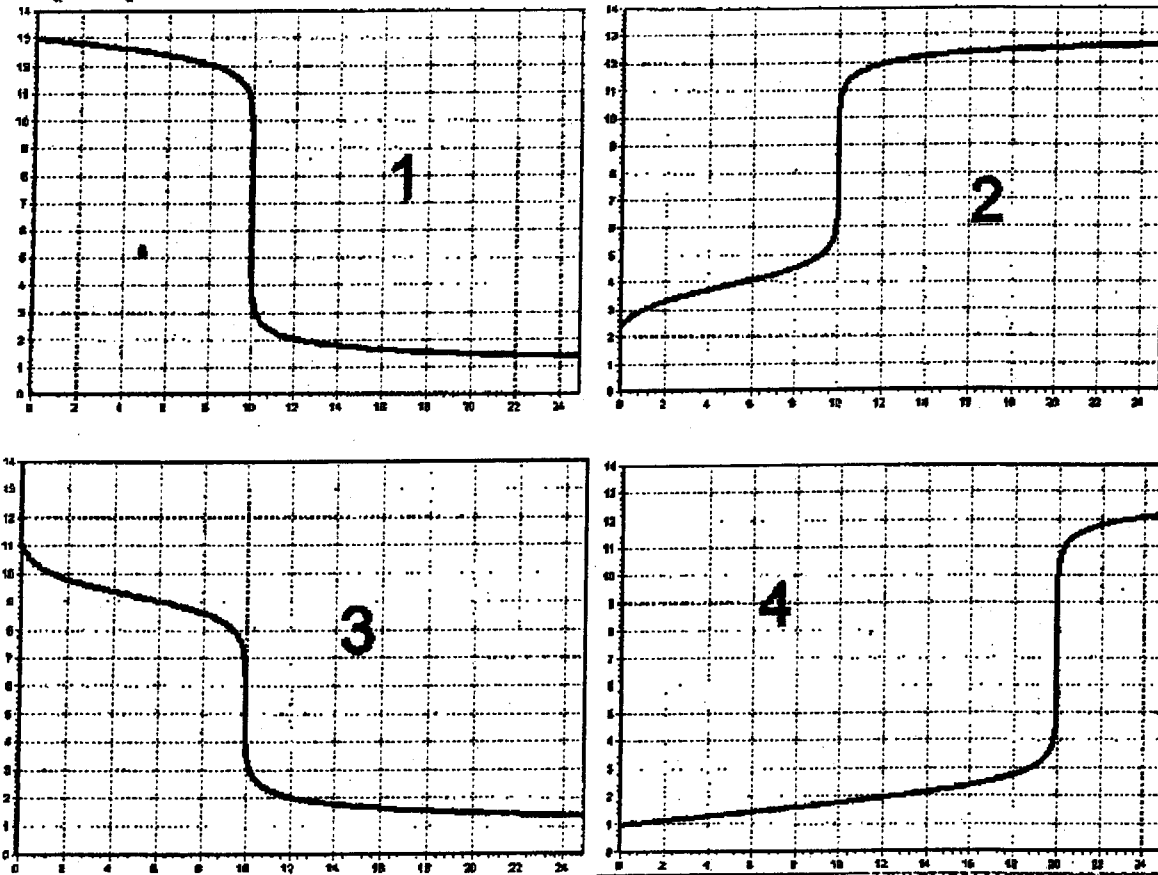


FIGURE 1

Tableau A

Solution à titrer		Solution titrante
Hydroxyde de sodium	+	Acide chlorhydrique
Acide sulfurique	+	Hydroxyde de sodium
Acide formique	+	Hydroxyde de sodium
Ammoniaque	+	Acide chlorhydrique

On donne :

Acide formique  $pK_a (HCOOH/HCOO^-) = 3,75$

Ammoniaque  $pK_a (NH_4^+/NH_3) = 9,25$

$pK_a (H_3O^+/H_2O) = 0$

$pK_a (H_2O/OH^-) = 14$

Indicateur coloré

Indicateur	Zone de virage
Hélianthine	3,1-4,4
Rouge de méthyle	4,4-6,2
Bleu de bromothymol	6-7,6
Phénolphtaleine	8,2-9,8

1- Donner la solution à titrer et titrante (du tableau A) qui correspond à chaque graphe de la figure 1 ainsi que le(s) indicateur(s) coloré(s) utilisé(s) dans chaque cas. Expliciter brièvement votre réponse.

ANNEXE I

