

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

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

**BAP B :Sciences Chimiques et Sciences des Matériaux
Emploi-type : Assistant en techniques d'analyse chimique
Assistant chimiste**

Session 2002

EPREUVE D'ADMISSIBILITE
(Durée : 3 heures ; coefficient 4)

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.

Problème 1 :

1-Tout nucléide est défini par 3 lettres

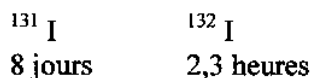


L'élément iode possède des nucléides isotopes radioactifs utilisés en médecine suivants



Expliciter ces trois lettres et donner le nom, le nombre de particules du noyau.

2-Leur période radioactive, qui correspond à leur temps de demi-vie, en heures et en jours est



Quel isotope choisiriez-vous pour la détection du fonctionnement de la thyroïde. Explicitez votre choix.

3-Sachant que l'on fait ingérer au malade 1 μg d'iode, déterminer la masse de radio-nucléide, exprimée en g et en millimole, présente dans le corps au bout d'un temps équivalent à quatre périodes.

Problème 2 :

L'acide nitreux HNO_2 n'existe pas à l'état libre. On le prépare « in situ » par action de l'acide chlorhydrique sur le nitrite de sodium, à une température inférieure à 6°C .

1-Ecrire la réaction de formation de l'acide nitreux.

2-Donner la formule de Lewis de l'acide nitreux.

3-En milieu acide (excès de HCl), l'acide nitreux donne l'ion nitrosonium. Donner la (les) réaction(s) chimique(s) mise(s) en jeu.

4-Donner pour cet ion sa formule de Lewis.

5-Au cours de cette réaction, on observe la formation de vapeurs rousses. Quel est le composé formé ? Quel est le type de réaction mise en jeu ?

Problème 3 : Préparation et dosage d'une solution aqueuse d'acide orthophosphorique.

Préparation d'une solution décimolaire d'acide orthophosphorique à partir d'une solution commerciale.

Un flacon d'acide orthophosphorique commercial porte les indications suivantes :

H_3PO_4 : 98 g.mol⁻¹ Pourcentage en masse : 85% densité = 1,69

1-Calculer la concentration molaire de la solution commerciale d'acide H_3PO_4 .

2-A partir de cette solution , comment opérez-vous pour préparer une solution d'acide orthophosphorique de 0,1 mol.L⁻¹ ? Vous disposez pour cela de la verrerie classique (pipette , burette , fiole jaugée , erlen , bécher , éprouvette graduée...) .Vous donnerez les raisons pour lesquelles vous utilisez telle ou telle verrerie de préférence à une autre .

3-Quelle(s) précaution(s) faut-il prendre lors de la préparation de la solution ?

En cas de projection d'acide sur la main , que faites-vous ?

Dosage de la solution d'acide H_3PO_4 préparée .

Le but de ce dosage est de déterminer de façon **précise** la concentration de la solution préparée précédemment .

Le dosage est réalisé en traçant la courbe de neutralisation de 50 mL de la solution d'acide par une solution titrée d'hydroxyde de sodium à 1 mol.L⁻¹.Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pHmètre .

1-Vous disposez d'électrode de verre , de platine , d'argent , au calomel et au sulfate mercurieux . Laquelle (lesquelles) choisissez-vous ? Justifiez votre choix , en expliquant leur(s) rôle(s) .

2-Doit-on effectuer un étalonnage particulier ? Si oui lequel ?

3-La courbe , représentant la variation du pH en fonction du volume V (en mL) de soude , est donnée par la figure de l'annexe 1 (page 7)

a)Expliquer les diverses parties de cette courbe de dosage .

b)Les valeurs des pK_A de H_3PO_4 sont : $\text{pK}_{A1}= 2,2$ et $\text{pK}_{A3}= 12,3$.Donner la valeur de pK_{A2} à partir du graphe .

4- a)Quel volume équivalent choisir pour déterminer la concentration de la solution ? Expliquer .

b) $V_{\text{eq1}}=5,05$ mL et $V_{\text{eq2}}= 10$ mL . Calculer la concentration exacte de la solution d'acide orthophosphorique .

5-On ne peut pas doser la troisième acidité , car elle est trop faible . Néanmoins , on sait préparer des phosphates trisodiques...en solution concentrée ou par voie sèche .

a)Quelle réaction chimique se produit lorsqu'on met en solution dans l'eau du phosphate trisodique ?

b)Calculer le pH d'une solution décimolaire de phosphate trisodique .

Problème 4 :

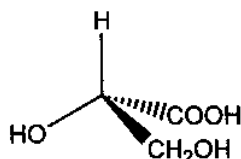
1-Définir un acide et une base selon Brönsted et selon Lewis .

2-Expliquer pourquoi :

- l'aminobenzène (aniline) est une base plus faible que la méthylamine .
- Quel est l'acide le plus fort des deux composés ci-dessous et expliquer pourquoi ?
- Acide éthanoïque et Acide dichloroéthanoïque .

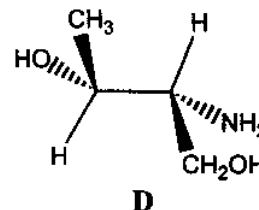
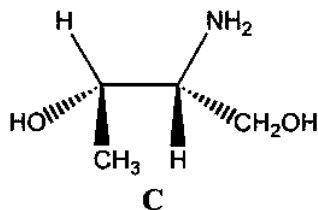
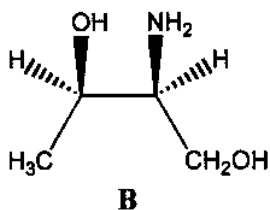
Problème 5 :

1-Soit le composé A suivant :



- a) A est-il un acide -monohydroxylé
 -dihydroxylé
 -trihydroxylé
- b) Donner la stéréochimie du carbone asymétrique .
- c) Donner son nom en nomenclature officielle .

2-On considère les trois composés B , C , D représentés spatialement ci-dessous . Indiquer lesquels sont énantiomères , diastéréoisomères , conformères , identiques ? Justifier votre réponse



Problème 6 :

L'analyse élémentaire d'un composé organique ne renfermant que du carbone , de l'hydrogène , de l'azote et de l'oxygène a donné les résultats suivants :

$$C= 55,1\%$$

$$H= 10,5\%$$

$$N= 15,9\%$$

La détermination du poids moléculaire par cryométrie a été effectuée sur 1g de substance dissous dans 100 g d'acide éthanoïque . L'abaissement du point de congélation a été de $\Delta\theta = 0,45$

°C . Celui ci est donné par la loi de Raoult $\Delta\theta = \frac{K.C}{M}$

- où K : constante cryoscopique de l'acide éthanoïque = 39 .
 C : concentration de la substance , en gramme dans 100 g de solvant .
 M : masse molaire du composé .

1-Trouver la formule brute du composé étudié .

2-Donner les structures de trois isomères répondant à cette formule et renfermant :

-l'un une fonction amide .

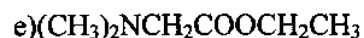
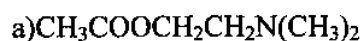
-l'autre une fonction amine et une fonction aldéhyde .

-le troisième un cycle à trois chaînons .

3-Comment peut-on confirmer , à l'examen du spectre de masse , la présence du nombre d'atomes d'azote dans le composé ?

Problème 7 :

Parmi les formules développées d'ainoester suivantes , donner la structure qui correspond au spectre RMN ^1H de la figure en annexe 2 (page 8) . Justifier votre réponse .



Dessiner le spectre RMN ^{13}C théorique , totalement découplé , pour le composé retenu .

Problème 8 :

1-Indiquer en fonction de la technique chromatographique employée , le terme le plus approprié pour définir le mode de fixation sur la phase stationnaire .

a) phase normale

i) hydrophobie

b) chromatographie ionique

ii) hydrophilie

c) phase inversée

iii) masse molaire

d) perméation de gel

iv) protonation/ionisation

2-Application

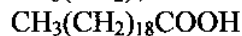
Quel est l'ordre d'élution des acides suivants , en chromatographie liquide haute performance (CLHP) , avec une colonne dont la phase stationnaire est de type C_{18} et une phase mobile un tampon formiate (méthanoate) : $\text{C} = 200 \text{ mmol.L}^{-1}$ de pH 9 ? Expliquer pourquoi .

Mélange d'acides :

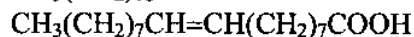
a) acide linoléique



b) acide arachidique



c) acide oleïque



Problème 9 :

L'éthoxyéthane (oxyde de diéthyle ou éther diéthylique), le tétrahydrofurane et le 1,4-dioxane sont des solvants très utilisés en chimie organique .

1-Ecrire leur formule .

2-Leur purification nécessite quelques précautions , en particulier si on les distille .

Pourquoi ?

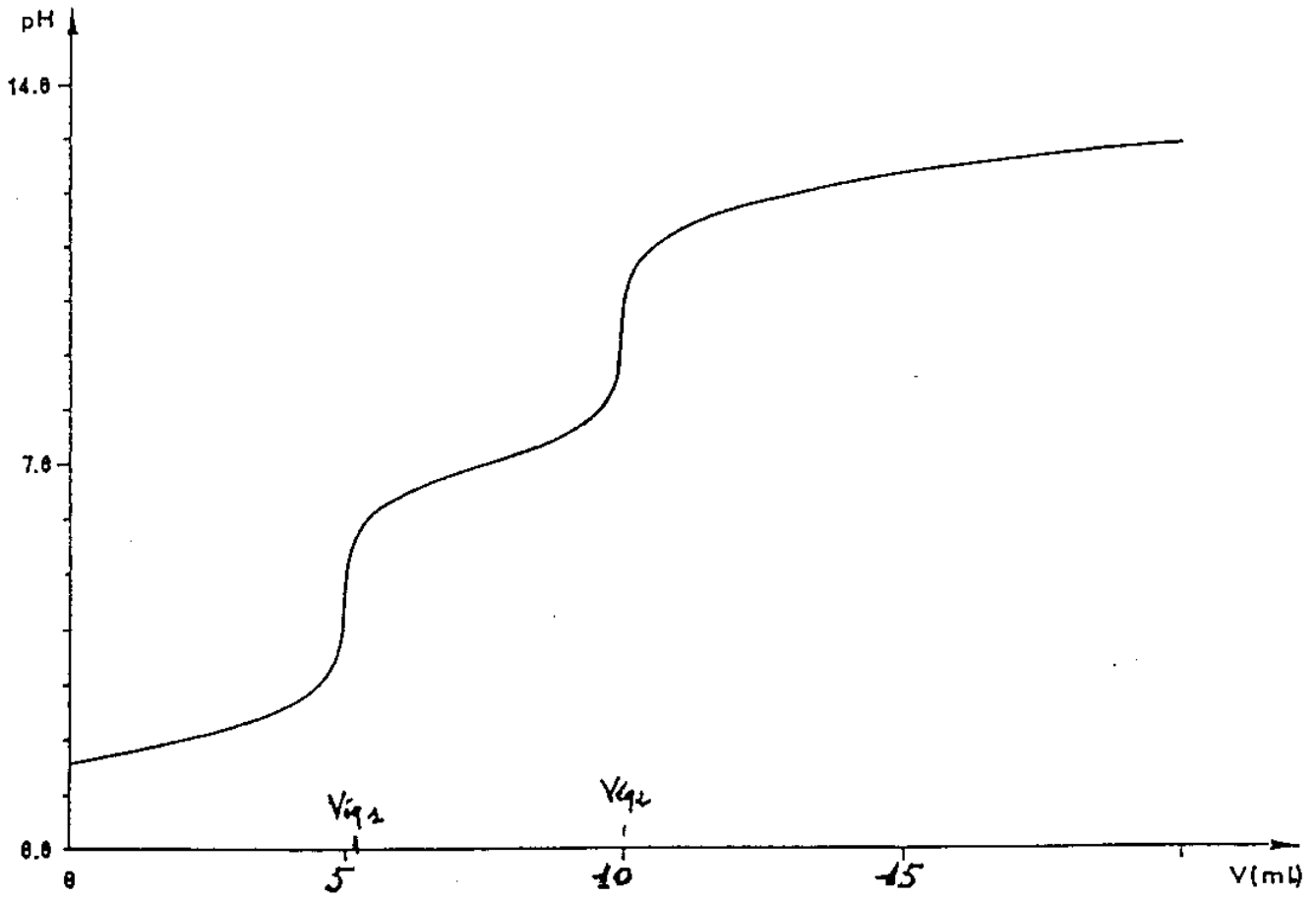
Quelle vérification doit-on faire et éventuellement quel traitement faut-il réaliser ?

3-L'éthoxyéthane , par exemple , contient des traces d'eau que l'on cherche à éliminer .
Quel protocole proposeriez-vous pour les éliminer ?

Aucours d'une réaction nécessitant l'emploi d'un solvant , vous avez le choix entre le benzène et le toluène (méthylbenzène) . Lequel choisiriez-vous et pourquoi ?

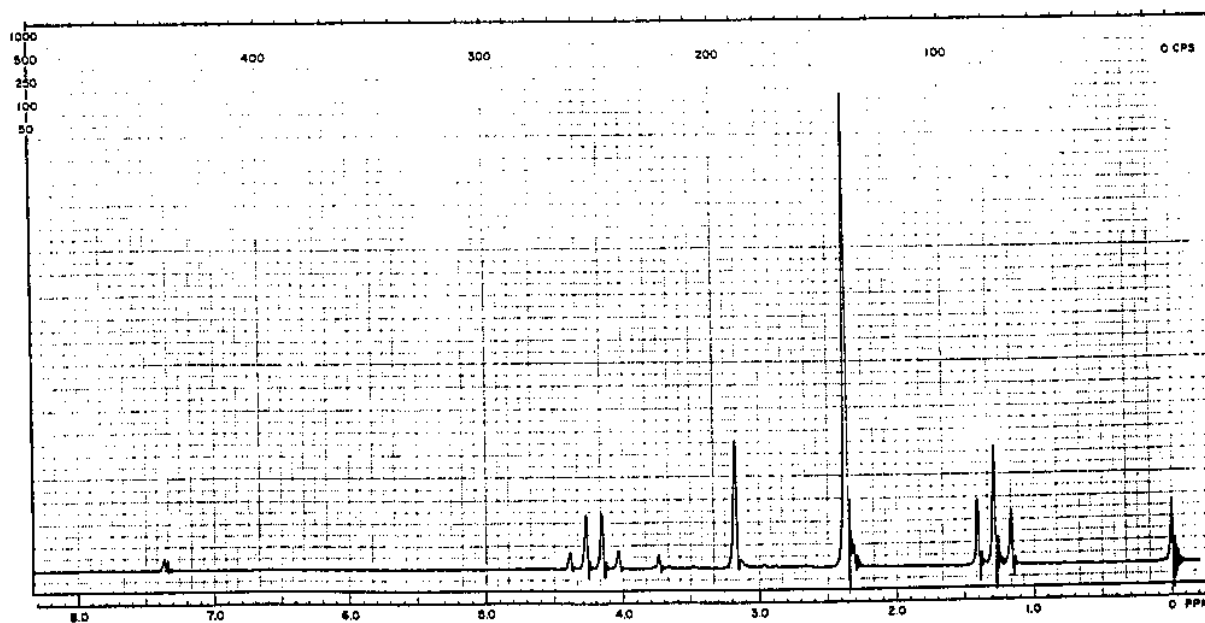
000191

ANNEXE 1



000192

ANNEXE 2



000193