

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 2002**

**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 7 pages imprimées recto. Veuillez vérifier en début d'épreuve s'il est complet et signaler toute anomalie.

Les diverses parties du sujet sont indépendantes.

000161

2002 - B - B - tech - chimiste - lille . pdf

Problème 1 :

Des mesures très précises ont montré que 100 L d'air sont composés de : 20,99 L de dioxygène ; 78,03 L de diazote ; 0,03 L de dioxyde de carbone ; 0,95 L de gaz rares (répartis en argon pour 0,94 L et 0,01 L d'hélium , néon , krypton , xénon). Pour simplifier on suppose- ra que dans l'air , on trouve 0,01 L d'hélium.

1-Exprimer en litres , la quantité d'air à traiter pour obtenir 1 L d'hélium gazeux en fournissant les éléments de votre calcul.

2-Exprimer en m^3 , la quantité d'air à traiter pour obtenir 1 m^3 d'hélium gazeux en donnant les éléments de votre calcul .

3-En considérant l'air comme un gaz parfait , calculer la masse de 1 L d'air , sachant qu'une mole de gaz occupe un volume de 22,4 L dans les conditions normales de température et de pression.

Données : C=12 $g.mol^{-1}$ N=14 $g.mol^{-1}$ O=16 $g.mol^{-1}$ He=4 $g.mol^{-1}$ Ar=40 $g.mol^{-1}$

Problème 2 :

Quel est le nom courant du produit de corrosion atmosphérique du fer ? Quels sont les facteurs responsables de cette corrosion ?

Le produit de corrosion formé a pour formule : $Fe_2O_3.H_2O$. Quel est le degré d'oxydation du fer dans ce composé ? Lorsque 50% du fer d'une tige de 4 cm de longueur et de 2 mm^2 de section circulaire ont été attaqués , quelle est l'augmentation de la masse de la tige ?

Données : masse volumique du fer : 7,8 $g.cm^{-3}$
Fe= 56 $g.mol^{-1}$ O= 16 $g.mol^{-1}$ H= 1 $g.mol^{-1}$

Problème 3 :

L'étiquette d'une bouteille d'acide chlorhydrique commercial comporte les indications mentionnées sur l'annexe 1 (page 7) :

1-Quelle est la molarité de la solution d'acide chlorhydrique ?

2-Est-il possible de préparer avec précision , à partir de cette solution commerciale , un litre d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,125 $mol.L^{-1}$? Comment procédez-vous ? Comment vérifier la valeur exacte de cette concentration ? De quel matériel auriez-vous besoin pour réaliser ces opérations ?

3-On neutralise 25 mL d'une solution aqueuse d'éthylamine à 0,2 $mol.L^{-1}$ par la solution d'acide chlorhydrique à 0,125 $mol.L^{-1}$.

- Ecrire l'équation chimique correspondante . Nommer le produit formé .
- L'éthylamine est-elle une base forte ou faible ? Justifier.

Quel est le pH de la solution initiale d'éthylamine ? On démontrera la relation employée .

c) Quel est le pH lorsque 20mL de la solution d'acide chlorhydrique ont été versés ? Quelles sont les caractéristiques de la solution ainsi obtenue ?

Données : K_A de l'acide conjugué de l'éthylamine = $2 \cdot 10^{-11}$
 $H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ $C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ $N = 14 \text{ g.mol}^{-1}$ $Cl = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$

Problème 4 :

Le sodium radioactif ^{24}Na se désintègre suivant une cinétique du 1^{er} ordre . On injecte au patient 10 mL d'une solution aqueuse contenant 0,0524 g. de $^{24}\text{NaCl}$ par litre de solution. On admet que la dose injectée se répartit instantanément dans tout le volume sanguin. Cinq heures après l'injection , on prélève 10 mL de sang qui contiennent $1,45 \cdot 10^{-8}$ mole de $^{24}\text{NaCl}$.

1- Donner l'expression de la vitesse de désintégration .

2- Calculer le volume sanguin du patient .

Données : Constante de désintégration de ^{24}Na $k = 0,046 \text{ h}^{-1}$
 $Cl = 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$ $Na = 24 \text{ g.mol}^{-1}$

Problème 5 :

Pour déterminer le degré alcoométrique d'un vin , on réalise l'expérience suivante . On soumet à distillation un mélange formé par une prise d'essai de 50 mL de vin , de la soude et de l'eau . On recueille les premiers 50 mL de distillat **D** . Dans ces conditions , le distillat contient la totalité de l'alcool du vin et les substances autres que l'éthanol sont éliminés . Le distillat **D** , dilué 10 fois , fournit la solution **S** . A 10 mL de **S** , on ajoute 25 mL d'une solution acide de dichromate de potassium $8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en dichromate de potassium.

1- Ecrire les équations de demi-réaction puis l'équation bilan de l'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque .

On laisse agir 45 minutes de façon à ce que l'oxydation de l'alcool soit totale . On verse ensuite un excès d'une solution d'iodure de potassium . Pour décolorer le diiode libéré , il faut 11,2 mL de thiosulfate de sodium $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

2- Ecrire les deux équations de demi-réaction ainsi que l'équation bilan de l'oxydation des ions iodures par le dichromate , en milieu acide .

3- Ecrire les équations de demi-réaction puis l'équation bilan du dosage du diiode par le thiosulfate de sodium .

4- Calculer la molarité de **S** puis celle de **D** . Quel est le degré alcoométrique du vin sachant que celui-ci est égal au nombre de mL d'éthanol pur contenus dans 100 mL de vin ?

Données : $C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ $O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ $H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique de l'éthanol = 789 g.L^{-1}

Couples redox	$E^\circ/\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ (en V)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	1,33
I_2/I^-	0,54
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,08
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,03

Problème 6 :

On désire doser , par colorimétrie , un métal **M** présent dans un alliage contenant divers métaux . Pour ce faire , on réalise une gamme d'étalonnage à partir d'une solution mère **A** à $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de l'ion métallique **M** , en effectuant les dilutions suivantes :

100 mL de **A** dans 1000mL \longrightarrow **B**

150 mL de **B** dans 200 mL \longrightarrow **C**

250 mL de **B** dans 500 mL \longrightarrow **D**

100 mL de **D** dans 250 mL \longrightarrow **E**

10 mL de **B** dans 100 mL \longrightarrow **F**

Le dosage , par colorimétrie , à la longueur d'onde appropriée , des solutions étalons donne les résultats suivants :

Solutions	B	C	D	E	F
DO	0,804	0,634	0,405	0,152	0,077

DO= densité optique ou absorbance

1-Calculer les concentrations , en mol.L^{-1} , du métal **M** dans les solutions étalons et tracer , sur papier millimétré , la droite d'étalonnage $\text{DO} = f(c)$

2-100 mg de l'alliage sont attaqués en milieu acide et amenés à 100 mL avec de l'eau distillée . Cette solution est ensuite diluée diverses fois ($1/20$; $1/50$; $1/100$). Ces solutions sont analysées et les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

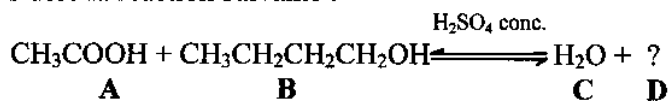
solutions	$1/20$	$1/50$	$1/100$
DO	0,549	0,191	0,101

- Déterminer les concentrations , en mol.L^{-1} , du métal **M** dans les solutions diluées .
- Déterminer la concentration moyenne en métal **M** dans la solution de 100 mL .
- Déterminer le pourcentage massique moyen du métal **M** dans l'alliage .

Donnée : masse atomique du métal **M** = 65 g.

Problème 7 :

On considère la réaction suivante :



1-Quelle est la molécule **D** ? De quel type de réaction s'agit-il ?

2-Donner le nom des composés **A** , **B** , **D** .

- 3- a) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
 b) Pourquoi doit-il être concentré ?
 c) Quelles sont les précautions à prendre dans la manipulation lors de l'utilisation de cet acide ? En cas de projection sur la main, comment procédez-vous ?

4- Cette réaction nécessite un chauffage à reflux. On ajoute alors au milieu réactionnel quelques grains de pierre ponce.

- a) Quel est le rôle de la pierre ponce ?
 b) Dessiner le schéma de principe d'un montage à reflux, en nommant les divers composants du montage.

5- Quelles masses de A et de B faut-il utiliser pour obtenir 2 g. de D, sachant que la réaction s'effectue dans des conditions stoechiométriques avec un rendement de 64 % ?

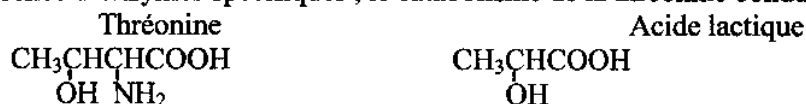
Sachant que D est un liquide, quel volume de D obtient-on ?

Quelle technique de purification semble la plus appropriée dans le cas de D ?

Données : C=12 g.mol⁻¹ O=16 g.mol⁻¹ H=1 g.mol⁻¹
 Densité de D= 0,88

Problème 8 :

En présence d'enzymes spécifiques, le catabolisme de la thréonine conduit à l'acide lactique.



1- Donner le nom, en nomenclature systématique, de la thréonine et de l'acide lactique.

2- Quel type d'isomérisation présente l'acide lactique ? Représenter les divers isomères. Comment les différencier physiquement et sur le plan de la nomenclature (R,S) ?

3- Lors de la première étape du catabolisme, la thréonine est transformée en acide 2-amino-3-oxobutanoïque.

- a) Dans quel type de réaction peut-on classer cette étape ?
 b) Proposer un réactif chimique utilisé habituellement pour ce type de réaction.

4- Au cours de la deuxième étape, on obtient la 1-aminopropanone.

Ecrire sa formule semi-développée.

Quel type de réaction a-t-on réalisé ?

Données : C=12 g.mol⁻¹ O=16 g.mol⁻¹ H=1 g.mol⁻¹ N= 14 g.mol⁻¹

Problème 9 :

1- Le phénomène d'eutrophisation des eaux de ruissellement est dû :

- a) aux adjuvants des lessives du type polyphosphates
 b) aux adjuvants des lessives du type silicates
 c) aux savons

000165

d) aux perborates de sodium

2-Dans l'ion carboxylate d'un savon, la chaîne carbonée est :

- a) hydrophile
- b) lipophile
- c) lipophobe
- d) amphiphile

3-Parmi ces gaz ; lequel forme un mélange explosif avec l'air :

- dioxygène
- hélium
- dihydrogène
- argon

4-La réaction du sodium avec l'éthanol dégage-t-elle ?

- du dioxygène
- du gaz carbonique
- du dihydrogène

5-Parmi les produits suivants, lequel (ou lesquels) présente(nt) des vapeurs dangereuses à inhaler ?

- a) dichlore b) diazote c) benzène d) hélium e) trichloroéthylène

6-A-t-on le droit de jeter à l'évier :

- a) une solution de chlorure de mercure II
- b) du tétrachlorométhane
- c) une solution de chlorure de sodium
- d) du toluène
- e) une solution concentrée de cyanure de sodium
- f) une solution diluée d'acide éthanoïque
- g) du phénol

000166

ANNEXE 1

RECTAPUR®

Acide chlorhydrique
35% min., d. 1,18

Hydrochloric acid
min. 35%, d. 1,18

Salzsäure
min. 35%, d. 1,18

HCl
P.M. : 36,46
Densité 20°C : 1,17 à 1,18
HCl % : 35 à 37

Impuretés % maximales
Résidu d'évaporation
à 100 °C : 0,0200
Métaux lourds
(en Pp) : 0,0010
Fe : 0,0005
Cl libre : 0,0050

Zoutzuur
min. 35%, d. 1,18

Saltsyre
min. 35%, d. 1,18

Acido cloridrico
35% min., d. 1,18

Acido cloridrico
35% min., d. 1,18

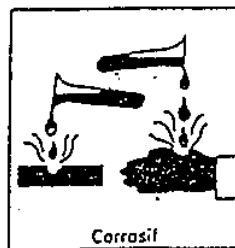
Acido cloridrico
35% min., d. 1,18

Saltsyra
min. 35%, d. 1,18

20 248.295 1 litre

EMB Usine de 45-Briare
Lot N° 85178

PROLABO 12, rue Pelée F 75011 Paris



Corrosiva
Ätzend
Corrosivo
Corrosivo
Corrosivo

Acide chlorhydrique 35% min. HCl
Hydrochloric acid min. 35% - Salzsäure min. 35%

PROVOQUE DES BÂCURES. IRRITANT POUR LES VOIES RESPIRATOIRES.
Conserver hors de la portée des enfants. En cas de contact avec les yeux, laver
immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

CAUSES BURNS. IRRITATING TO RESPIRATORY SYSTEM.
Keep out of reach of children. In case of contact with eyes, rinse immediately with
plenty of water and seek medical advice.

VERURSACHT VERÄTZUNGEN. REIZT DIE ATMUNGSORGANE.
Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen. Bei Berührung mit den Augen
gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

VEROORZAAKT BRANDWONDEN. IRRITEREND VOOR DE ADEMHALINGSWEGEN.
Buiten bereik van kinderen bewaren. Bij aanraking met de ogen onmiddellijk met
overvloedig water afspoelen en deskundig medisch advies inwinnen.

PROVOCA USTIONI. IRRITANTE PER LE VIE RESPIRATORIE.
Conservare fuori della portata dei bambini. In caso di contatto con gli occhi, lavare
immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare un medico.

PROVOCA QUEMADURAS. IRRITA LAS VIAS RESPIRATORIAS.
Mantener fuera del alcance de los niños. En caso de contacto con los ojos, lavar
inmediatamente y abundantemente con agua y acudir al médico.

PROLABO 12, rue Pelée F 75011 Paris

000167

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 2002**

**EPREUVE PROFESSIONNELLE D'ADMISSION
(Durée : 2 heures 30 temps de préparation inclus ; 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.

000168 ¹

Cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction

1- Principe

On étudie la réaction d'oxydation de l'ion iodure par l'ion peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$). On travaille dans des conditions opératoires telles, que la vitesse de réaction, exprimée par la vitesse de disparition de ($S_2O_8^{2-}$), s'écrit :

$$V = - \frac{d [S_2O_8^{2-}]}{dt} = k [S_2O_8^{2-}] \quad (1)$$

Le diiode formé est dosé par le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$.

2- Questions

1. Ecrire les réactions :
 - d'oxydation de l'iodure par le peroxodisulfate
 - de réduction du diiode par le thiosulfate
2. Quel est l'ordre de la réaction par rapport à ($S_2O_8^{2-}$) ?
3. Comment pourrait-on déterminer l'énergie d'activation de cette réaction ? En présenter le calcul.

Données :

	$E_0 / H_3O^+ / H_2$ (en V)
$S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$	2
I_2 / I^-	0,54
$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	0,08

3- Manipulation

Vous disposez de :

- 1 solution de peroxodisulfate de concentration C en $mol.L^{-1}$ (la valeur C sera donnée en salle)
- 1 solution de KI $0,4 mol.L^{-1}$
- 1 solution de $Na_2S_2O_3$ $0,1 mol.L^{-1}$

000169

- 1 solution de thiodène. Ce composé donne avec l'iode une couleur bleue dont la disparition permet mieux d'apprécier la fin de réaction.

- 1 bain thermostaté

La température du bain thermostaté a été réglée à une température T1 à laquelle vous réaliserez votre manipulation. (Si le nombre de bains est insuffisant, il est possible que la manipulation se déroule à température ambiante. Ceci vous sera précisé en salle.)

a) Préparation des solutions

- Préparation de la solution de peroxydisulfate

- Dans une fiole jaugée de 200 mL, placer 40 mL de la solution initiale de peroxydisulfate et compléter à 200 mL avec de l'eau distillée.
- En soutirer 50 mL et les mettre dans une fiole conique de 250 mL.
- Dans une autre fiole conique de 250 mL, placer 50 mL de solution de KI. Ces deux récipients sont placés dans le bain thermostaté.
- Préparer 200 mL de thiosulfate de sodium $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Expérience et dosages

- Au temps $t=0$, verser la solution de KI dans celle de peroxydisulfate et agiter.
- Au temps t compris entre 1min30 et 2min30, prélever 10 mL du mélange et vider dans un erlen de 250 mL contenant 200 mL d'eau glacée. Titrer par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ préparé en a).
- Répéter cette opération 6 fois réparties sur une période de 40 minutes.

4- Exploitation des résultats

A tout instant t la concentration en ions peroxydisulfate est :

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 0,1 C - (n/2 \times 10^{-3}) \text{ mol.L}^{-1} \quad (2)$$

où n est le nombre de mL de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ versés au cours du dosage du diiode et C la concentration initiale en peroxydisulfate (en mol.L^{-1}).

A.1- Démontrer la relation (2).

A.2- Calculer la concentration de peroxodisulfate aux différents temps t de prélèvement. Présenter vos résultats expérimentaux dans un tableau de mesures.

A.3- Tracer la courbe donnant les variations de $[S_2O_8^{2-}]$ en fonction du temps (graphe 1). Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

B- Le tableau 1 ci-joint regroupe les résultats d'une expérience identique à la votre mais réalisée à une température $T_2 = 31^\circ\text{C}$.

B.1- La forme intégrée de l'expression de la vitesse est la suivante :

$$C_1 = C \cdot e^{-kt}$$

Retrouver cette expression.

Proposer une méthode graphique simple permettant de déduire les valeurs des constantes de vitesse k_1 et k_2 aux deux températures T_1 et T_2 .

En quelle unité s'exprime la constante de vitesse k ?

Appliquer cette méthode graphique pour déterminer les valeurs de k_1 et k_2 . (On tracera les deux graphes sur la même feuille.)

B.2- Déduire de ces deux expériences la valeur de l'énergie d'activation E de la réaction. Donner l'unité de E .

Tableau 1 $T_2 = 31^\circ\text{C}$

t/min	n/mL	$[S_2O_8^{2-}] / 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
0		8
1,50	1,90	7,05
3,50	4	6
6	6,20	4,90
9	8,40	3,80
14	10,90	2,55
20	12,90	1,55
30	14,60	0,70
40	15,40	0,30

000171

4