DANS CE CADRE	Académie: Session: Modèle EN.
	Examen ou Concours : Série* :
	Spécialité / option : Repère de l'épreuve :
	Epreuve / sous-épreuve :
	NOM *(en majuscule, suivi, s'il y a lieu, du nom d'épouse):*
	Prénoms :
	Né(e) le : N° candidat : *(le numéro est celui qui figure sur la convocation ou sur la liste d'appel)*
NE RIEN ECRIRE	Examen ou Concours : Série* :
	Spécialité / option :
	Repère de l'épreuve :
	Epreuve / sous-épreuve : *(préciser, s'il y a lieu, le sujet choisi)*
	Note : / 20 Appréciation du correcteur (uniquement s'il s'agit d'un examen) **uniquement s'il s'agit d'un examen*

UNIVERSITÉ de Cergy-Pontoise

ACADEMIES DE PARIS – VERSAILLES – centre organisateur : Université de Cergy-Pontoise
Session 2018

Concours ITRF externe : Technicien en Chimie et Sciences Physiques
BAP B –Sciences chimiques et sciences des matériaux

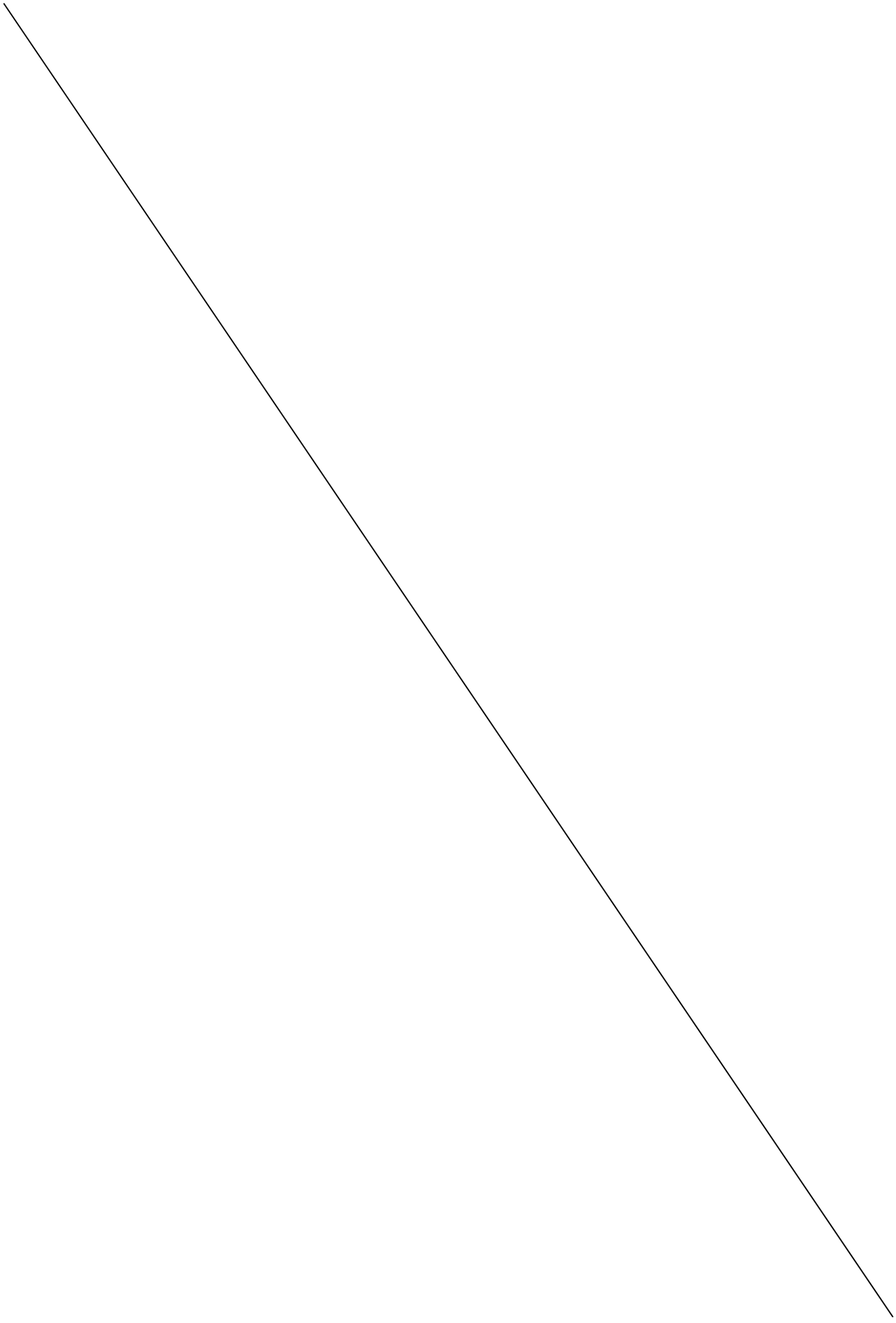
Epreuve écrite d'admissibilité : Durée : 3 heures – Coefficient 3
jeudi 31 mai 2018

Le sujet comporte 44 pages (dont une page de garde recto verso non numérotée), numérotées de 1 à 44
Veuillez vérifier en début d'épreuve s'il est complet et signaler toute anomalie.

Afin de garantir l'anonymat de la correction, votre nom ne doit pas apparaître hors talon d'anonymat (copie anonyme modèle E.N).

Sont interdits :
La consultation de documents, l'usage des calculatrices programmables,

téléphones portables, montres connectées et autres appareils connectés à Internet.



PARTIE I : QCM (20 points)

a) Quelle est la composition du noyau de l'atome de Brome $^{80}_{35}Br$? (deux réponses attendues)

- ☐ 80 nucléons
- ☐ 35 neutrons et 35 protons
- ☐ 45 neutrons et 35 protons
- ☐ 35 protons et 35 électrons

b) Le symbole de l'élément Potassium est :

- ☐ G
- ☐ Po
- ☐ P
- ☐ K

c) D'après la classification périodique des éléments donnée en **Annexe I**, le rayon atomique du Brome $^{80}_{35}Br$ est :

- ☐ Plus petit que celui de l'Hélium
- ☐ Plus petit que celui du Calcium
- ☐ Plus grand que celui du Fer
- ☐ Plus grand que celui de l'Iode

d) L'EDTA est :

- ☐ Un oxydant
- ☐ Un réducteur
- ☐ Un acide
- ☐ Une base

e) L'ion peroxodisulfate a pour formule :

- ☐ $S_2O_3^{2-}$
- ☐ $S_2O_8^{2-}$
- ☐ SO_4^{2-}
- ☐ H_2SO_4

f) Les rayons X sont des rayonnements :

□ Non ionisants
□ Fluorescents
□ Ionisants
□ Nucléaires

g) Les UV sont :

□ Dans une plage de longueur d'onde supérieure à celle du visible et l'énergie d'un photon est supérieure à celle d'un photon du visible.
□ Dans une plage de longueur d'onde supérieure à celle du visible et l'énergie d'un photon est inférieure à celle d'un photon du visible.
□ Dans une plage de longueur d'onde inférieure à celle du visible et l'énergie d'un photon est supérieure à celle d'un photon du visible.
□ Dans une plage de longueur d'onde inférieure à celle du visible et l'énergie d'un photon est inférieure à celle d'un photon du visible.

h) Le matériau le plus efficace par unité d'épaisseur pour atténuer les rayons X est :

□ Le verre
□ Le plomb
□ Le plexiglas
□ L'air

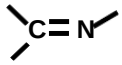
i) La cryogénie est

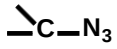
□ L'étude et la production des hautes pressions
□ L'étude et la production des basses pressions
□ L'étude et la production des hautes températures
□ L'étude et la production des basses températures

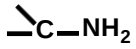
j) Quelle est la nature des liaisons dans la molécule de bromure de magnésium ($MgBr_2$) ?

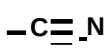
□ Covalente
□ Ionique
□ Métallique
□ Van der Walls

k) Parmi les représentations suivantes, laquelle correspond à une fonction amine ?

☐ 

☐ 

☐ 

☐ 

l) La spectroscopie Infrarouge donne :

☐ La masse moléculaire

☐ Le squelette carboné de la molécule

☐ Les groupements fonctionnels

☐ La structure cristalline

m) Parmi les solvants suivants, lesquels sont apolaires ? (deux réponses attendues)

☐ Acétone

☐ Éthanol

☐ Cyclohexane

☐ Toluène

n) Le symbole Au est celui de :

☐ Argent
☐ Or
☐ Plomb
☐ Fer

o) La sublimation est le passage direct d'un corps :

☐ De l'état gazeux à l'état solide
☐ De l'état solide à l'état gazeux
☐ De l'état liquide à l'état solide
☐ De l'état liquide à l'état gazeux

p) Deux atomes sont dits isotopes s'ils ont :

□ Le même nombre d'électrons et le même nombre de neutrons
□ Le même nombre de protons et le même nombre de neutrons
□ Le même nombre d'électrons et un nombre différent de neutrons
□ Le même nombre de protons et un nombre différent de neutrons

q) La température de l'azote liquide est d'environ :

□ 25 °C
□ –110 °C
□ –195 °C
□ –273 °C

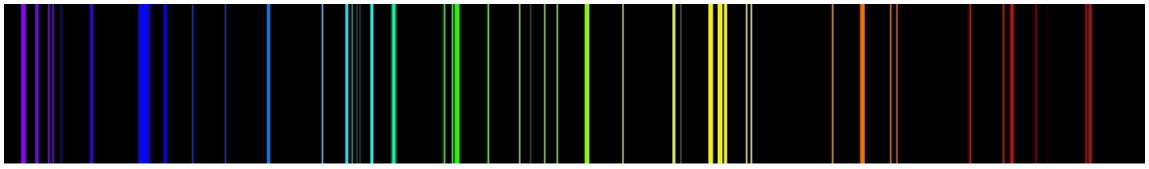
r) Le domaine de longueur d'onde de la lumière visible par l'œil est (deux réponses attendues) :

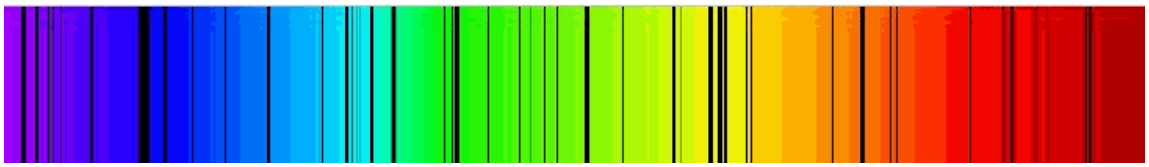
□ 0,4 à 0,8 millimètre
□ 400 à 800 nanomètres
□ 40 à 80 micromètres
□ 4000 à 8000 Angströms

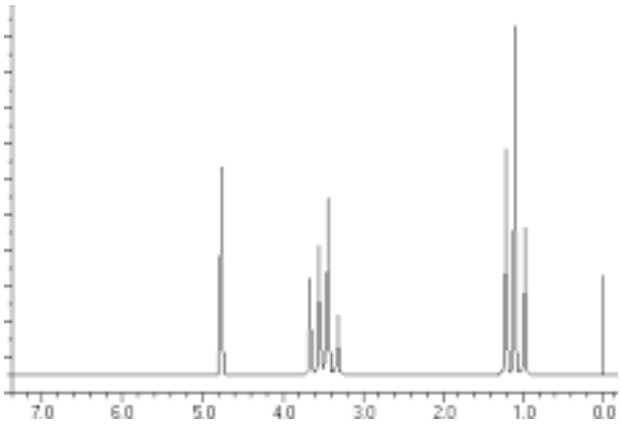
s) Lorsqu'on réalise l'expérience de décomposition de la lumière blanche à l'aide d'un prisme afin d'observer le spectre de la lumière blanche, quel phénomène entre en jeu ? (deux réponses attendues)

□ Diffraction
□ Interférences
□ Dispersion
□ Réfraction

t) Choisir les photos correspondant au spectre d'émission d'une source lumineuse (deux réponses attendues) :

☐ 

☐ 

☐ 

☐

PARTIE II : UNITÉS, GRANDEURS et CONVERSIONS (10 points)

a) Complétez le tableau suivant :

pico		femto			giga		
	10^{12}		10	10^{-6}		10^{-9}	10^{2}

b) Donnez les unités SI des grandeurs physiques suivantes :

Grandeur	Pression	Force	Capacité électrique	Température	Inductance
Unité (SI)					
Grandeur	Vergence	Résistance	Tension	Puissance	Charge électrique
Unité (SI)					
Grandeur	Masse	Conductance	Fréquence	Énergie	Niveau d'intensité sonore
Unité (SI)					

c) Convertissez les données suivantes dans l'unité demandée, en exprimant le résultat en notation scientifique :

1 m^3 =	L
250 km/h =	m/s
1 année-lumière =	m
24° 13' 45'' =	°
35 ° =	rad
2,5 hPa =	bar
150 °C =	°K

PARTIE III : ANGLAIS (15 points)

On donne ci-dessous un extrait du livre « Purification of Laboratory Chemicals ».

Acetone *[67-64-1]* **M 58.1, b 56.2°, n 1.35880, d 0.791.** The commercial preparationn of acetone by catalytic dehydrogenation of isopropyl alcohol gives relatively pure material. Analytical reagent quality generally contains less than 1% organic impurities but may have up to about 1% H_2O. Dry acetone is appreciably *hygroscopic*. The main organic impurity in acetone is mesityl oxide, formed by the aldol condensation. It can be dried with anhydrous $CaSO_4$, K_2CO_3 or type 4A Linde molecular sieves, and then distd. Silica gel and alumina cause acetone to undergo the aldol condensation, so that its water content is increased by passage through these reagents, and mildly acidic or basic desiccants. This also occurs to some extent when P_2O_5 or sodium amalgam is used. Anhydrous $MgSO_4$ is an inefficient drying agent, and $CaCl_2$ forms an addition compound. Drierite (anhydrous $CaSO_4$) offers the minimum acid and base catalysis of aldol formation and is the recommended drying agent for this solvent (Coetzee and Siao *Inorg Chem* **14v** 2 *1987*; Riddick and Bunger *Organic Solvents* Wiley-Interscience, N.Y., 3rd edn, 1970). Acetone was shaken with Drierite (25g/L) for several hours before it was decanted and distd from fresh Drierite (10g/L) through an efficient column, maintaining atmospheric contact through a Drierite drying tube. The equilibrium water content is about 10^{-2}M. Anhydrous $Mg(ClO_4)_2$ **should not be used as drying agent because of the risk of explosion with acetone vapour.**

Organic impurities have been removed from acetone by adding 4g of $AgNO_3$ in 30ml of water to 1L of acetone, followed by 10ml of M NaOH, shaking for 10min, filtering, drying with anhydrous $CaSO_4$ and distilling [Werner *Analyst* **58** 335 *1933*]. Alternatively, successive small portions of $KMnO_4$ have been added to acetone at reflux, until the violet colour persists, followed by drying and distn. Refluxing with chromic anhydride has also been used. Methanol has been removed from acetone by azeotropic distn (at 35°) with methyl bromide, and treatment with acetyl chloride.

Small amounts of acetone can be purified as the NaI addition compound, by dissolving 100g of finely powdered NaI in 400g of boiling acetone, then cooling in ice and salt to -8°. Crystals of $NaI.3Me_2CO$ are filtered off and, on warming in a flask, acetone distils off readily. [This method is more convenient than the one using the bisulphite addition compound]. Also purified by gas chromatography on a 20% free fatty acid phthalate (on Chromosorb P) column at 100°.

For efficiency of desiccants in drying acetone see Burfield and Smithers [*JOC* **43** 3966 *1978*]. The water content of acetone can be determined by a modified Karl Fischer titration (Koupparis and Malmstadt *AC* **54** 1914 *1982*]

a) Traduisez le second paragraphe (de “Organic impurities (…)“ à “(…) treatment with acetyl chloride”).

b) Quelle est la principale impureté présente dans l'acétone ? Comment est-elle formée ?

c) Quelle méthode est proposée dans le texte pour déterminer la quantité d'eau dans l'acétone ?

d) Parmi tous les produits mentionnés dans le texte, certains sont efficaces pour sécher l'acétone, d'autres non, et d'autres enfin entrainent soit une dégradation de l'acétone soit un danger. Complétez le tableau suivant selon le cas.

Produits	**Efficace pour sécher l'acétone**	**Non efficace pour sécher l'acétone**	**Dégradation de l'acétone ou dangereux**
Alumine			
Amalgame de sodium			
Carbonate de potassium			
Chlorure de calcium			
Gel de silice			
Pentoxyde de phosphore			
Perchlorate de magnésium anhydre			
Sulfate de calcium anhydre			
Sulfate de Magnésium			
Tamis moléculaire 4A			

PARTIE IV : HYGIÈNE ET SÉCURITÉ (25 points)

a) Quelle est la signification des pictogrammes suivants :

b) Citez 3 classes de feu et donnez un exemple d'extincteur pour chaque classe.

c) Vous devez manipuler de l'azote liquide. Donnez trois précautions importantes que vous devez prendre :

d) Que faut-il faire lorsqu'une personne reçoit une solution d'hydroxyde de sodium NaOH concentrée dans l'œil ?

e) Dans quoi doit-être stocké l'acide fluorhydrique HF ? Quel gel appliquer en cas de brûlure ?

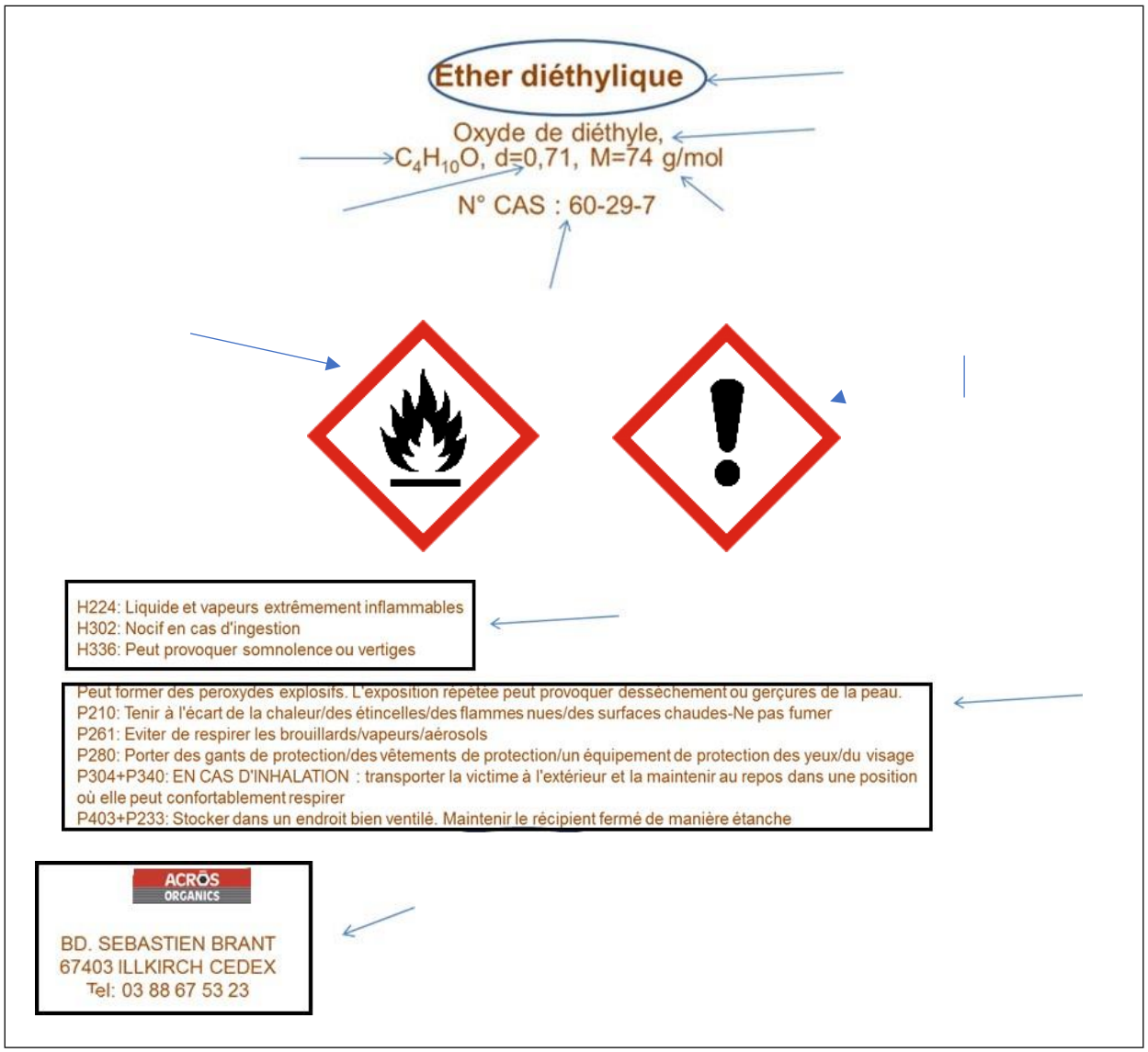
f) L'alarme incendie du bâtiment sonne : que devez-vous faire ?

g) Citez deux personnes ayant un rôle dans le cadre de la prévention des risques

h) Donnez la signification des acronymes suivants :

SGH :
DAE :
DATI :

i) Que signifient les indications figurant sur l'étiquette du produit suivant ?



j) Peut-on stocker sans risque dans les mêmes casiers ou armoires les composés suivants ?

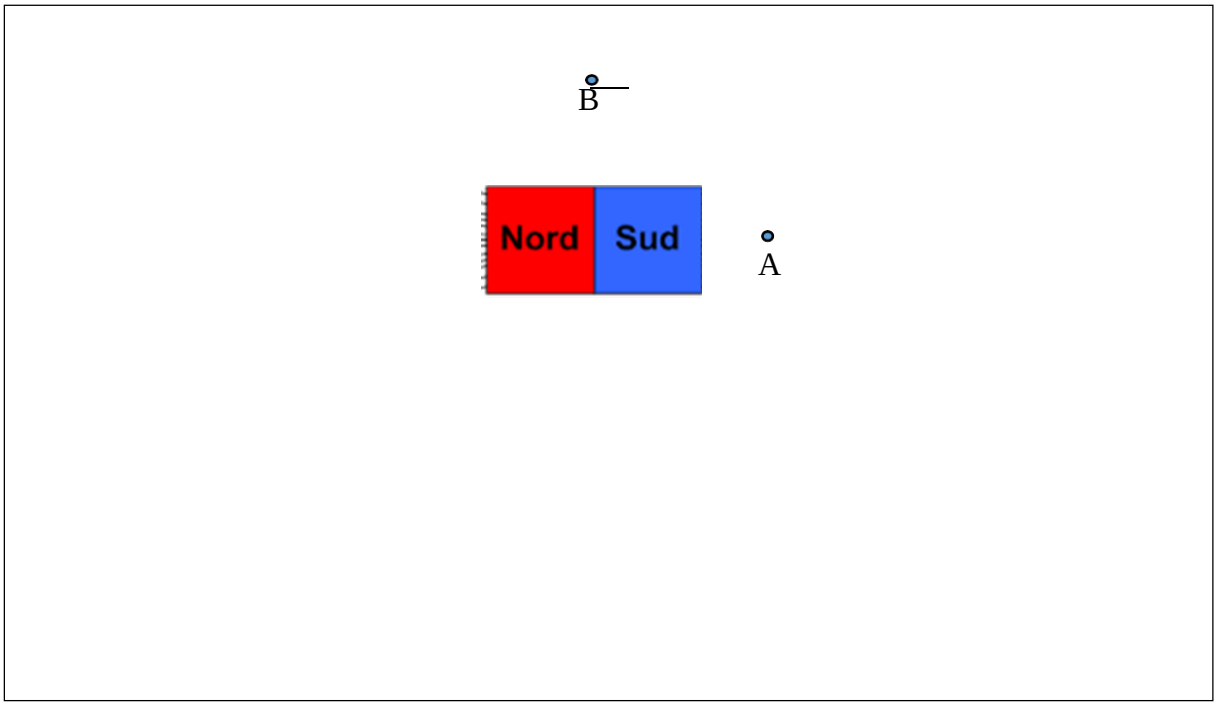
Composé 1	**Composé 2**	**OUI**	**NON**
Chlorure de sodium	Acide chlorhydrique 37 %		
Eau de javel	Acide picrique		
Acide sulfurique 98 %	Hydroxyde de potassium		
Sodium	Solution de soude 10^{-5} mol.L^{-1}		
Cyanure de potassium	Acide chlorhydrique 37 %		
Tetrahydrofurane	Permanganate de potassium		
Ethanol	Hydrure de lithium et d'aluminium		
Méthanol	Dichlorométhane		
Acide borique	Eau		
Chlorate de potassium	D-glucose		

PARTIE V : PHYSIQUE (50 points)

V.1 – Magnétisme (25 points)

V.1.1 – Le champ magnétique

a) Représentez le spectre magnétique d'un aimant droit ainsi que des vecteurs champs magnétiques aux points A et B du schéma. Le champ magnétique généré par cet aimant est-il uniforme ?



b) Citez trois dispositifs permettant de créer un champ magnétique uniforme dans une région de l'espace.

c) Quel appareil permet de mesurer un champ magnétique ?

d) Quelle est la particularité d'un fil conducteur parcouru par un courant électrique ?

e) Le sens du champ magnétique dépend-il du sens du courant électrique ?

V.1.2 – Étude d'un solénoïde.

Données :
Valeur du champ magnétique créé par un solénoïde en son centre : $B = \mu_0.n.I$
n : nombre de spires par mètre
μ_0 : perméabilité du vide

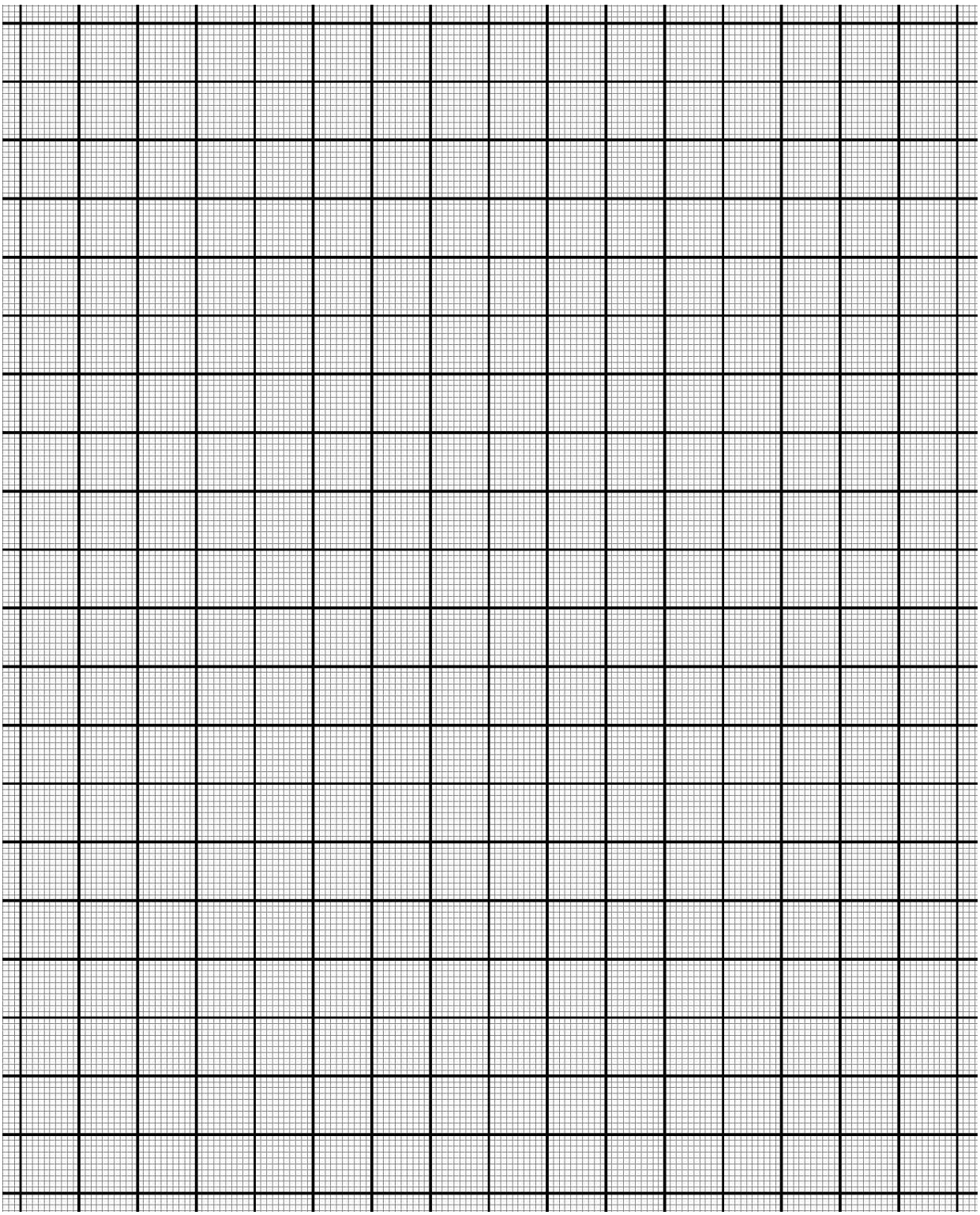
a) Qu'est-ce qu'un solénoïde ?

b) On souhaite étudier la valeur B du champ magnétique créé par un solénoïde en son centre. Ce solénoïde comporte un nombre total de spires N = 200 pour une longueur l = 40 cm.
On fait varier la valeur de l'intensité I du courant dans le solénoïde à l'aide d'un rhéostat et on mesure, à l'aide d'un teslamètre, la valeur du champ magnétique. Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau suivant :

I (A)	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
B (mT)	0,00	0,31	0,64	0,96	1,28	1,60	1,90

✸ Proposez un schéma du montage permettant de réaliser l'expérience, en précisant le sens de branchement de l'ampèremètre.

✸ Tracez la courbe d'évolution du champ magnétique B = f(I). Échelle à utiliser : 5 cm pour 1 A et 1 cm pour 0,1 mT.



✸ Quel type de relation reliant B à I est mis en évidence par le graphe ? Déterminez l'équation de la courbe obtenue.

c) Calculez, à l'aide de la courbe, la valeur expérimentale de la perméabilité du vide μ_0.

V.1.3 – Étude de documents : un proton dans un champ magnétique

On donne le document suivant :

Un proton dans un champ magnétique

D'après la mécanique quantique, un proton se comporte comme un aimant. Il est caractérisé par une grandeur appelée **moment magnétique nucléaire**, notée μ, qui indique l'orientation de cet « aimant ».

Si le proton « perçoit » un champ magnétique $\vec{B}$, on dira, pour simplifier, que μ est positif s'il est orienté dans le même sens que $\vec{B}$, et négatif dans le cas contraire. Le moment magnétique du proton peut donc prendre deux valeurs, l'une positive : $\mu_1 = +|\mu|$, l'autre négative : $\mu_2 = -|\mu|$ **(Fig. 1)**.

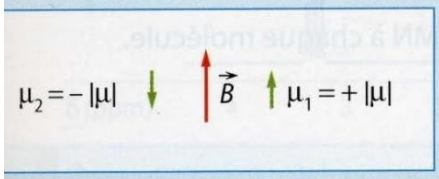


Fig. 1 Deux orientations du moment magnétique nucléaire μ dans un champ magnétique $\vec{B}$.

Le proton placé dans un champ magnétique possède une énergie $E = -\mu \cdot B$. À chaque valeur de moment magnétique nucléaire correspond donc un **niveau d'énergie**.

Le transfert du proton du niveau d'énergie inférieur vers le niveau supérieur peut se faire en lui envoyant une onde électromagnétique de fréquence ν adaptée, appelée **fréquence de résonance**.

a) Donnez les 2 valeurs possibles de l'énergie que peut posséder un proton plongé dans un champ magnétique de valeur B. On notera E1 l'énergie la plus basse, E2 l'énergie la plus haute.

b) Représentez ces 2 valeurs sur un diagramme

c) Rappelez la relation entre la fréquence n de l'onde électromagnétique à imposer pour faire passer le noyau du niveau E_1 au niveau E_2 et la différence d'énergie entre ces 2 niveaux $\Delta E = E_2 - E_1$.

d) Déterminez l'expression ΔE en fonction de μ et B et en déduire une relation entre n et B. Quel type de relation mathématique existe-t-il ces deux grandeurs ?

e) Déterminez l'ordre de grandeur des fréquences de résonance du proton, sachant que l'intensité des champs magnétiques utilisés varie entre 1 et 2 teslas, que la valeur de la constante de Planck est : $h = 6{,}63.10^{-34}$ J.s et que pour le proton $\mu = 1{,}41.10^{-26}$ USI.

f) Par analyse dimensionnelle, déterminer l'unité du moment magnétique nucléaire μ.

V.2 – Optique géométrique (25 points)

V.2.1 – On dispose d'une lentille convergente portant l'indication 20 δ (dioptries). Quelle est en centimètres la distance focale de la lentille ?

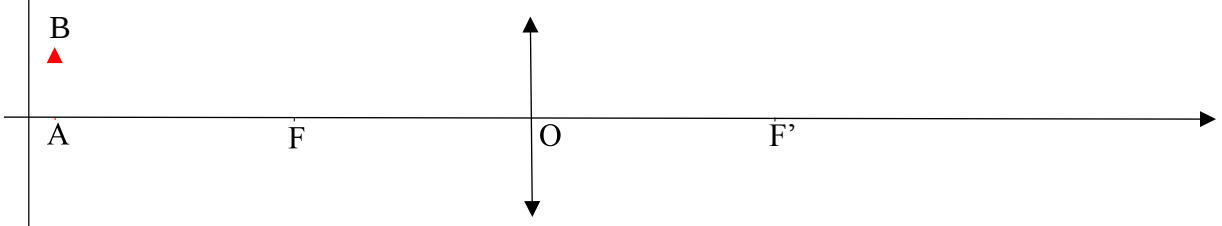
V.2.2 – Vous disposez d'une lentille convergente.
À l'aide des équations (a) et (b), calculer la position d'un objet pour que le grandissement de l'image associée soit égal à -1.

$$\text{(a)} \quad \frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{\overline{OF'}}$$

$$\text{(b)} \quad \gamma = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}}$$

Donnez la signification des termes des équations. Que signifie un grandissement égal à –1 ?

V.2.3 – Faites la construction géométrique et tracez l'image résultante. Nommez F et F'



V.2.4 – Indiquez un montage utilisant deux lentilles convergentes, donnant une image droite (non renversée).

On portera sur le schéma l'objet AB, les 2 lentilles, leurs foyers respectifs ainsi que les images intermédiaires et finales. Faire apparaître une construction claire de ces images.

V.2.5 – Donnez la constitution grossière d'une lunette astronomique. Nommer ces éléments constitutifs.

V.2.6 – Qu’est-ce qu’une lunette afocale ?

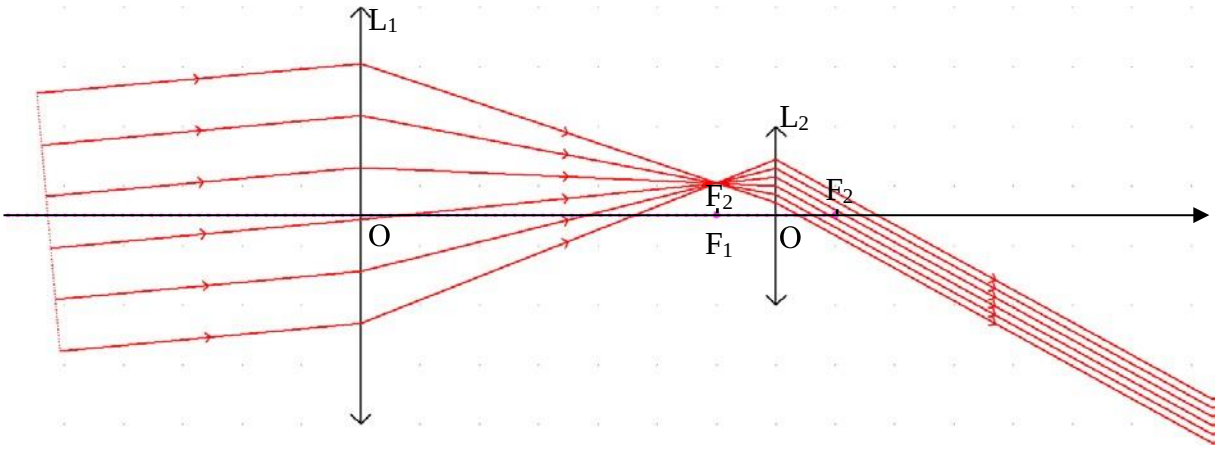
V.2.7 – Comment peut être considérée la lumière venant d’un point objet situé à l’infini.

V.2.8 – Quel montage faut-il réaliser pour simuler un objet provenant de l’infini ?

V.2.9 – Qu’est-ce que l’accommodation ?

V.2.10 – Observez le trajet des rayons dans la lunette ci-dessous. L'œil a-t-il besoin d'accommoder ?

Justifiez votre réponse.



PARTIE VI : CHIMIE (70 points)

VI.1 – Chimie des solutions (20 points)

On se propose de doser les ions Fer (II) contenus dans un anti-mousse pour gazon par une solution de permanganate de potassium.

VI.1.1 – Les solutions de permanganate de potassium ne sont pas stables dans le temps. Afin de connaitre la concentration de notre solution, on réalise son dosage à l'aide d'une solution d'oxalate de sodium $Na_2C_2O_4$.

On prépare une solution V_0 = 100 mL d'oxalate de sodium à partir d'une masse m = 350 mg (solution mère). Puis on prélève V_1 = 10 mL de cette solution que l'on introduit dans un erlenmeyer de 250 mL (solution fille) et on ajoute 20 mL d'une solution d'acide sulfurique de concentration molaire.

On réalise le dosage ; l'équivalence est atteinte après ajout d'un volume V_{eq1} = 12,6 mL de permanganate de potassium.

Données : $M(Na_2C_2O_4)$ = 134 g.mol^{-1} ; $M(KMnO_4)$ = 158,03 g.mol^{-1} ; $E°(MnO_4^-/Mn^{2+})$ = 1,51 V à pH = 0 ; $E°(CO_2/H_2C_2O_4)$ = –0,48 V à pH = 0

a) Écrivez les demi-équations correspondantes à chaque couple.

b) Écrivez l'équation bilan de la réaction

c) Donnez l'expression littérale de la concentration molaire en permanganate de potassium, puis faites l'application numérique.

d) À partir de la valeur trouvée à la question c), proposez un mode opératoire pour préparer 500 mL de permanganate de potassium, à cette concentration, à partir de $KMnO_4$ en poudre.

e) Donnez la formule de l'acide sulfurique. À quoi sert son ajout lors du dosage ?

f) Déterminez le nombre d'oxydation de l'élément manganèse parmi les composés suivants : MnO_4^-, Mn_2^+, MnO_2.

VI.1.2 – Dosage de la solution d'anti-mousse commerciale (contenant les ions Fer (II)) :

Le sulfate de Fer (II) est employé pour éliminer la mousse qui envahit les gazons, empêchant le gazon de pousser. Pour ne pas faire trop de dégâts, cette solution doit avoir une teneur ou concentration massique en ions Fer (II) inférieure à 50 $g.L^{-1}$

On dilue préalablement la solution commerciale au dixième. À V_2 = 10 mL de cette solution préparée, on ajoute 20 mL d'acide sulfurique de concentration molaire à l'aide d'une éprouvette graduée. On réalise le dosage et on obtient V_{eq2} = 18,4 mL.

Données : M(Fe) = 55,84 $g.mol^{-1}$; $M(KMnO_4)$ = 158,03 $g.mol^{-1}$; $E°(MnO_4^-/Mn^{2+})$ = 1,51 V à pH = 0 ; $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ = 0,77 V à pH = 0

a) Écrivez les demi-équations correspondantes à chaque couple.

b) Écrivez l'équation bilan de la réaction.

c) Donnez l'expression littérale de la concentration molaire en ion Fe^{2+} de la solution diluée, puis faites l'application numérique.

d) Quelle est la concentration molaire en ion Fe^{2+} de la solution commerciale d'anti-mousse ?

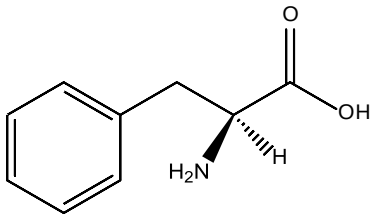
e) En déduire la concentration massique en ion Fe^{2+} de la solution commerciale et conclure.

VI.2 : Chimie organique / Biochimie (20 points)

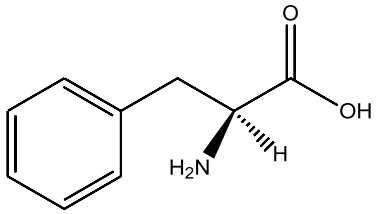
VI.2.1 – Les acides α-aminés jouent un rôle crucial dans la structure, le métabolisme et la physiologie des cellules de tous les êtres vivants connus, en tant que constituants des peptides et des protéines. Une vingtaine d'acides aminés sont utiles au fonctionnement du corps humain ; parmi elles, on distingue les acides aminés « essentiels » des « non-essentiels ».

a) Qu'est-ce qui distingue un acide aminé essentiel d'un non-essentiel ?

b) La phénylalanine est un acide α-aminé qui participe à la formation des protéines alimentaires les plus courantes. C'est aussi le constituant principal de l'aspartame, un édulcorant également utilisé dans l'industrie alimentaire, en particulier dans les boissons gazeuses. On donne ci-dessous sa représentation de Cram.



✸ Entourez et nommez les différents groupes fonctionnels présents dans la phénylalanine.

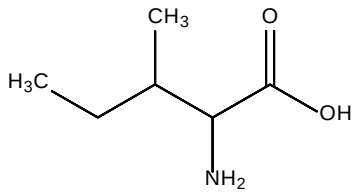


✸ Justifiez que la phénylalanine appartient à la famille des acides α-aminés

✸ Donnez la configuration du carbone asymétrique présent dans la molécule

✸ Dessinez la phénylalanine selon la représentation de Fisher et la représentation de Newman.

c) L'isoleucine, qui est également un acide aminé essentiel, constitue entre autres une source d'énergie pour les muscles. On donne ci-dessous sa structure.



Dessinez l'ensemble des isomères de configuration de l'isoleucine. Reliez par une flèche rouge les énantiomères et par une flèche bleue les diastéréoisomères.

VI.2.2 – La réaction de condensation entre deux acides α-aminés donne des dipeptides. On souhaite former à partir de phénylalanine (Phe) et d'isoleucine (Ile) le dipeptide IlePhe.

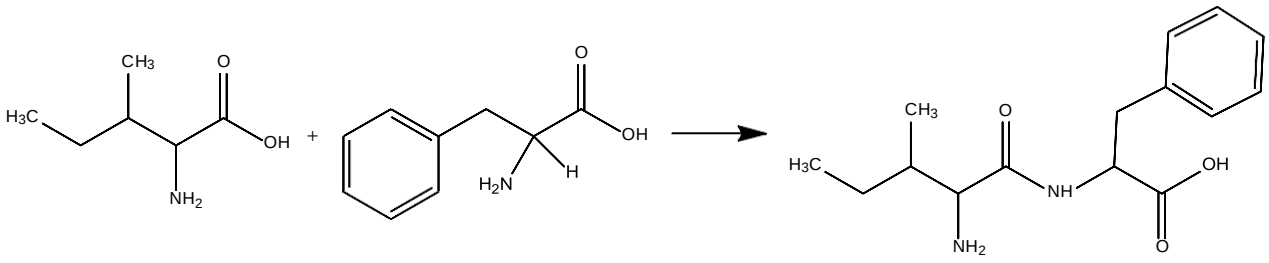
a) Combien de dipeptides différents peut-on obtenir à partir d'un mélange équimolaire de phénylalanine et d'isoleucine ? Nommez-les tous en utilisant leurs diminutifs (Phe et Ile).

b) La synthèse du dipeptide IlePhe nécessite de protéger au préalable les fonctions qui peuvent conduire aux dipeptides non désirés. Pour ce faire, on fait dans un premier temps réagir la fonction acide carboxylique de la phénylalanine avec du méthanol en présence d'un acide comme catalyseur.

✸ Quel est le nom de la réaction qui a été mise en œuvre ? Représentez la molécule obtenue.

✸ Dans cette réaction, l'acide est utilisé comme catalyseur. Expliquez ce que cela signifie.

c) La réaction globale de synthèse du dipeptide peut s'écrire :



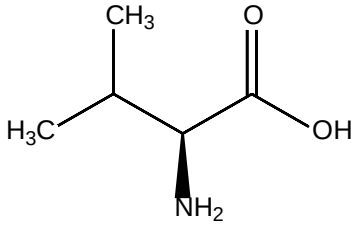
Sachant que l'on a obtenu au final 5 g de dipeptide et que le rendement global de la réaction a été de 80 %, déterminer les quantités de départ d'isoleucine et de phénylalanine.
Données : M(H) = 1 g.mol^{-1} ; M(C) = 12 g.mol^{-1} ; M(N) = 14 g.mol^{-1} ; M(O) = 16 g.mol^{-1}

VI.3 : Chimie analytique (20 points)

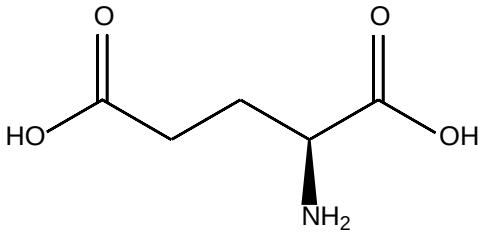
Parmi les nombreuses méthodes de séparation des acides aminés, nous pouvons citer l'électrophorèse et l'HPLC.

VI.3.1 – Séparation par électrophorèse sur papier.

Les 2 acides aminés que l'on souhaite séparer sont la valine et l'acide glutamique.



La valine



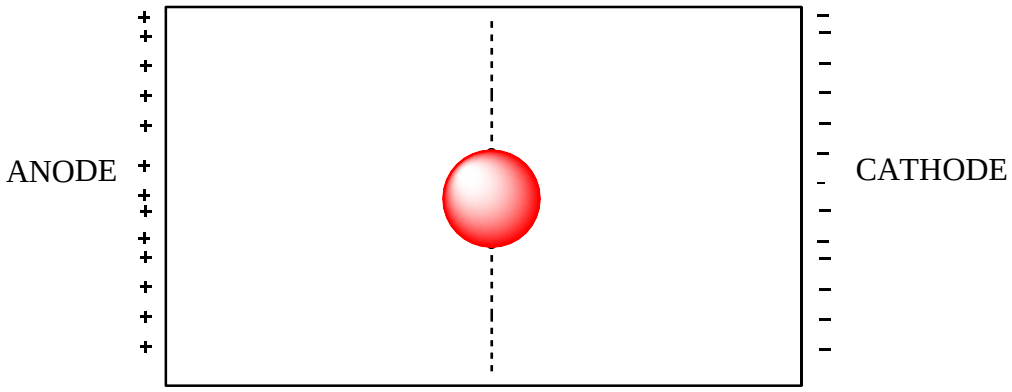
L'acide glutamique

La valine possède deux pKa : l'un pour sa fonction COOH, pK_{a1} = 2,3, et l'autre pour sa fonction NH_2, pK_{a2} = 9,6.
L'acide glutamique en possède trois : l'un pour sa fonction COOH en alpha de l'amine, pK_{a1} = 2,2 ; l'autre pour sa fonction amine, pK_{a2} = 9,5, et enfin un troisième pour sa seconde fonction acide, pKr = 4,3.

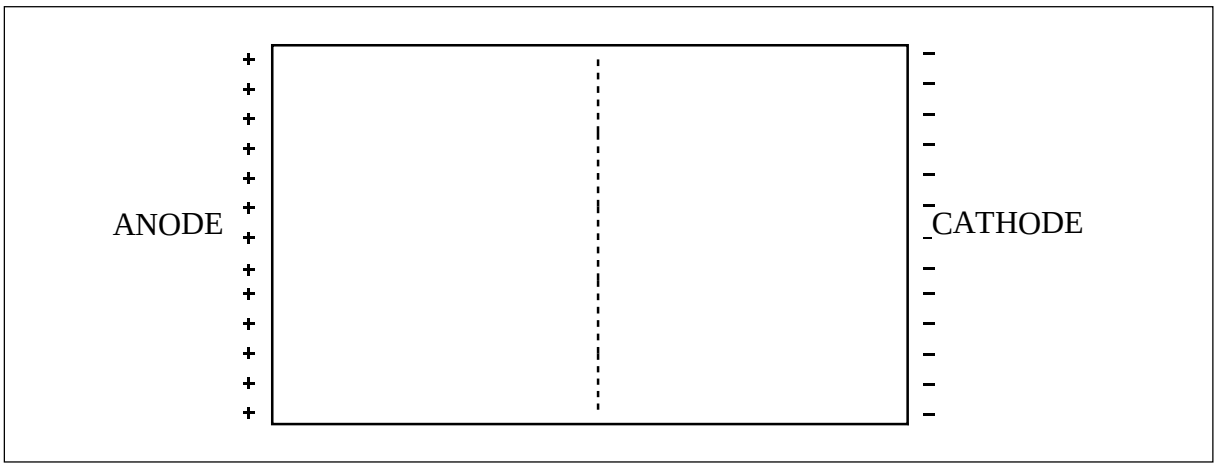
a) Représentez sur deux axes orientés les domaines de prédominance des différentes formes prises par la valine et l'acide glutamique en fonction du pH.

b) On réalise cette séparation dans un tampon à pH = 6,0 ; à partir des diagrammes de prédominance des espèces, sous quelle forme se présentent la valine et l'acide glutamique ?

c) On a représenté ci-dessous la bande de papier où a été effectué le dépôt du mélange :



En vous aidant de votre réponse à la question b), indiquez sur le schéma ci-dessous où se trouveront les différents acides aminés après migration électrophorétique.



VI.3.2 – Séparation par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC).

On étudie finalement la séparation de la valine et de l'acide glutamique par HPLC dans les conditions suivantes : colonne phase inverse C18, 5µm, 250×4 mm, éluant eau à 0,2 % de H_3PO_4, débit 0,7 mL.min^{-1}, boucle d'injection 10 µL, détection UV 205 nm. On observe deux pics 1 et 2 de temps de rétention t_1 = 5,5 min et t_2 = 8,2 min et de largeur de pic à la base ω_1 = 0,25 min et ω_2 = 0,26 min.

a) Que signifie le terme « phase inverse » ?

b) Attribuez à la valine et à l'acide glutamique leurs temps de rétention. Justifiez l'ordre d'élution.

c) En vous aidant de l'**Annexe II**, expliquez à quoi est due l'absorbance à 205 nm ?

d) Afin de juger de l'efficacité de l'analyse, vous devez déterminer le nombre de plateaux théoriques N. Quelle formule allez-vous utiliser ? Calculez N et la hauteur équivalente à un plateau théorique H pour l'acide glutamique.

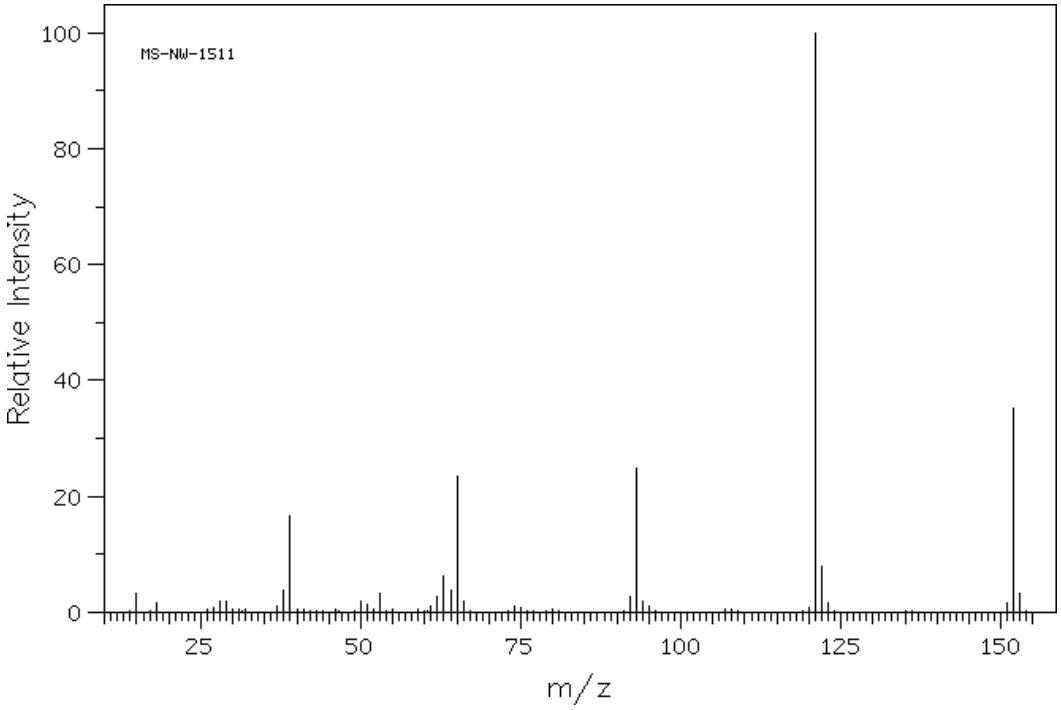
e) Si vous devez comparer deux conditions d'analyse différentes, la plus efficace est celle qui donne le plus grand ou le plus petit nombre de plateaux théoriques ?

f) Comment déterminer expérimentalement le temps mort de cette analyse ?

VI.4 : Détermination de la structure d'une molécule (10 points)

On souhaite déterminer la structure d'une molécule **A** à l'aide des analyses qui ont été effectuées.

VI.4.1 – L'analyse par spectrométrie de masse par impact électronique conduit au spectre suivant :



a) Que signifie le rapport m/z ?

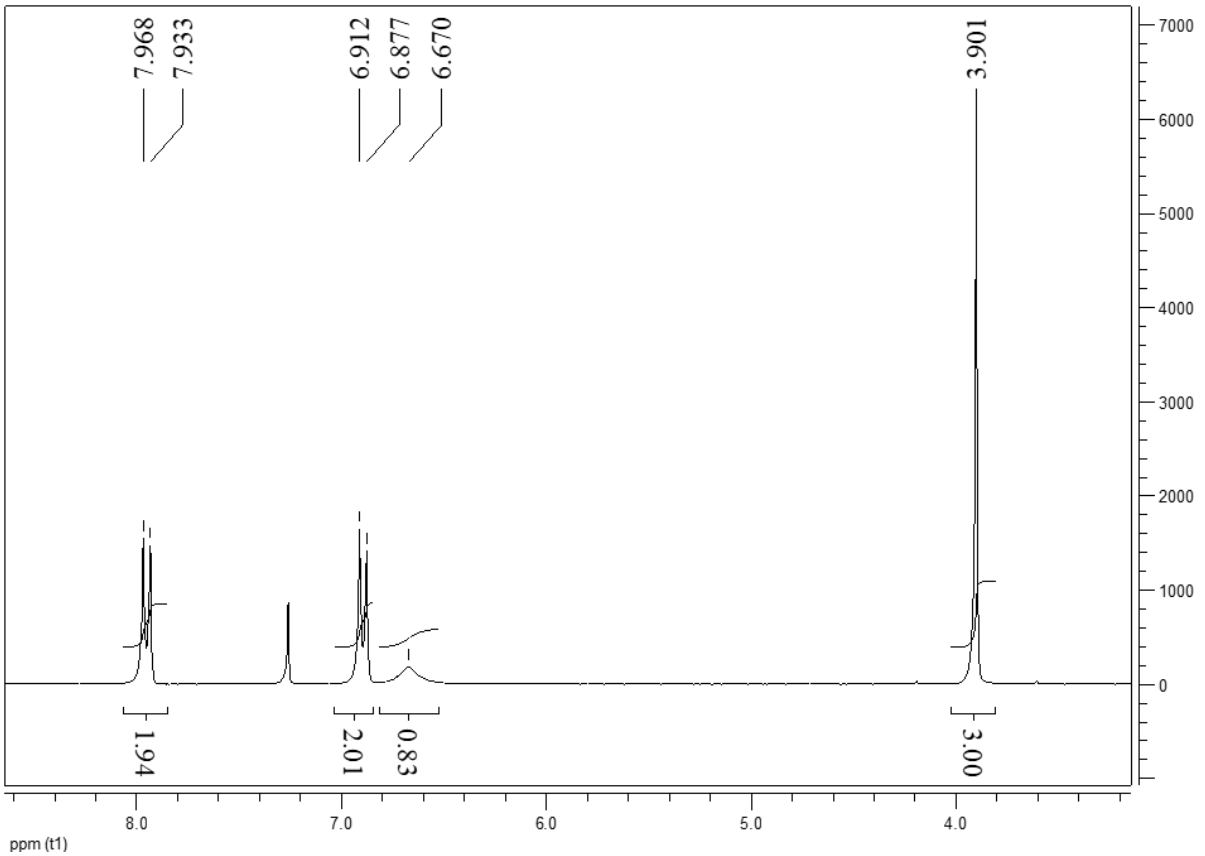
b) Que pouvez-vous en déduire sur la masse moléculaire de **A** ?

VI.4.2 – L'analyse centésimale de **A** est la suivante :

C = 63,15 % ; H = 5,26 % ; O = 31,57 %

Déduisez-en, en utilisant la réponse à la question ci-dessus, la formule brute de **A**.

VI.4.3 – L'analyse par spectrométrie RMN ^{1}H (solvant : $CDCl_3$) permet d'obtenir le spectre suivant :

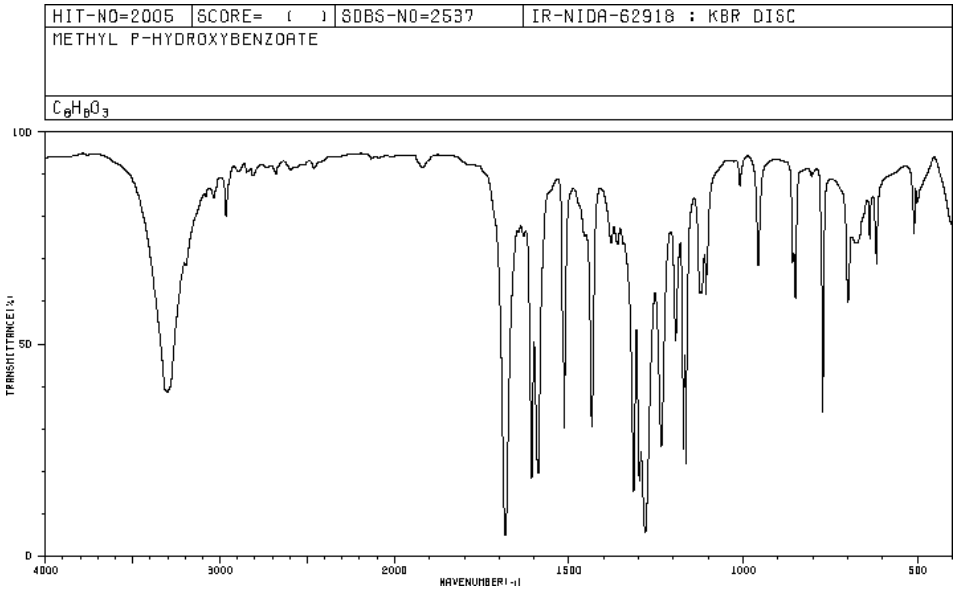


a) D'après le spectre, pensez-vous que **A** puisse comporter un groupement éthyle (CH_2-CH_3) ? Justifiez votre réponse.

b) Sachant que le spectre ^1H a été mesuré à une fréquence de 250 MHz, complétez le tableau suivant (on ne tiendra pas compte du pic du $CDCl_3$ à 7,26 ppm)..

Déplacement chimique (ppm)	3,9		6,89	
Déplacement chimique (Hz)	975			
Multiplicité		s large		d

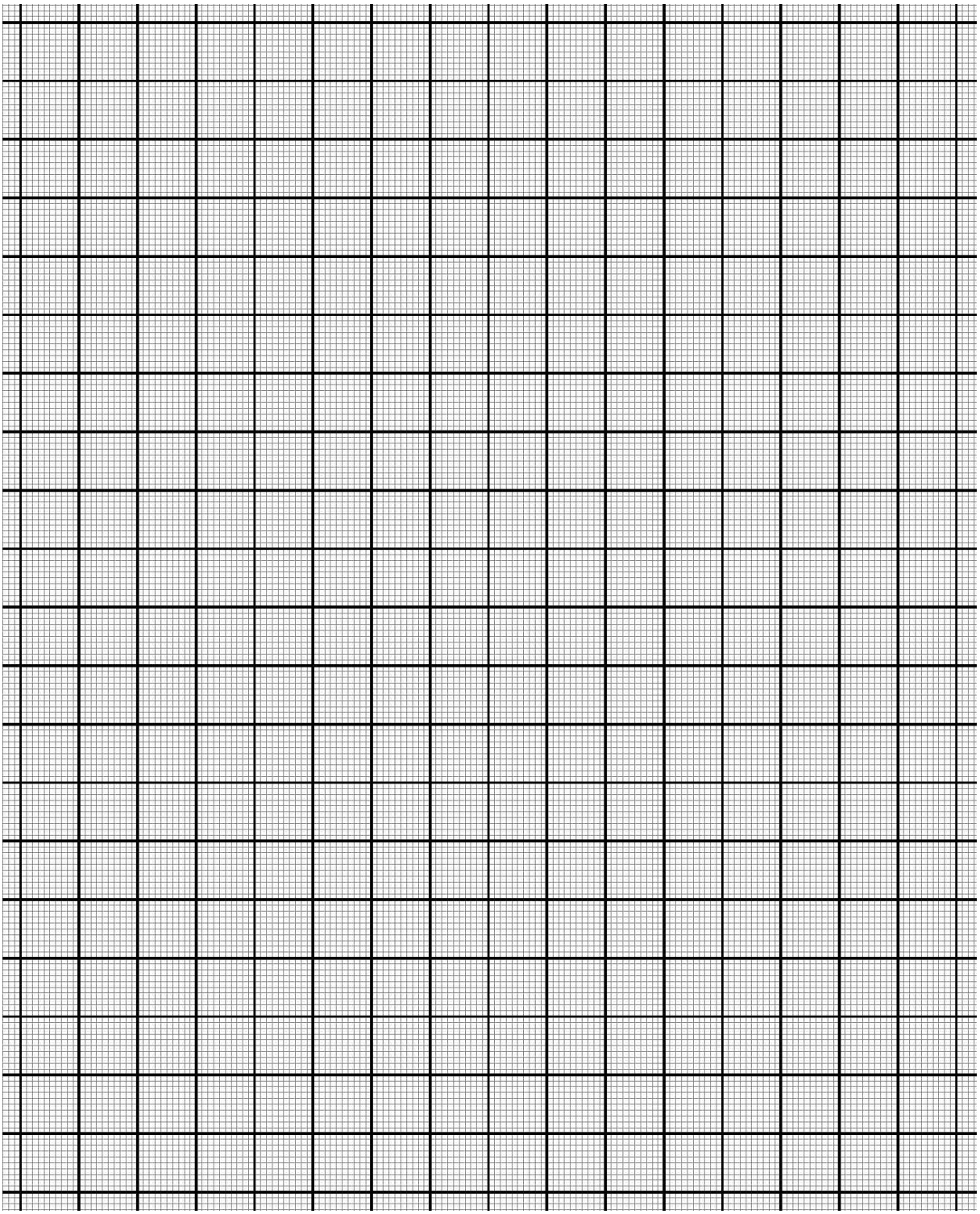
VI.4.4 – L'analyse par spectrométrie d'absorption IR conduit au spectre suivant :



a) Comment procéderiez-vous pour effectuer cette analyse si **A** est un liquide ? Un solide ?

b) On peut noter dans ce spectre des bandes caractéristiques à 1600, 1700, 2850 et 3400 cm^{-1}. En vous aidant de l'**Annexe III**, déterminer à quelles fonctions chimiques ces bandes pourraient correspondre.

VI.4.5 – Déterminez à partir de l'ensemble des informations obtenues précédemment la structure de la molécule **A**.



ANNEXE I : Classification périodique des éléments

Classification périodique des éléments

Alcalins	Alcalino-terreux												Chalcogènes	Halogènes	Gaz rares
I A ou 1	II A ou 2											III A ou 13	IV A ou 14	V A ou 15	VI A ou 16	VII A ou 17	VIII A ou 18
1 1,00794 H Hydrogène																	2 4,002602 He Hélium
3 6,941 Li Lithium	4 9,012182 Be Béryllium											5 10,811 B Bore	6 12,0107 C Carbone	7 14,00674 N Azote	8 15,9994 O Oxygène	9 18,99840 F Fluor	10 20,1797 Ne Néon
11 22,989770 Na Sodium	12 24,3050 Mg Magnésium											13 26,9815386 Al Aluminium	14 28,0855 Si Silicium	15 30,973762 P Phosphore	16 32,066 S Soufre	17 35,4527 Cl Chlore	18 39,948 Ar Argon
19 39,0983 K Potassium	20 40,078 Ca Calcium	III B ou 3 21 44,955910 Sc Scandium	IV B ou 4 22 47,867 Ti Titane	V B ou 5 23 50,9415 V Vanadium	VI B ou 6 24 51,9961 Cr Chrome	VII B ou 7 25 54,938049 Mn Manganèse	VIII B (triades) 26 55,845 Fe Fer	8 27 58,933200 Co Cobalt	9 28 58,6934 Ni Nickel	10 29 63,546 Cu Cuivre	I B ou 11 30 65,39 Zn Zinc	II B ou 12 31 69,723 Ga Gallium	32 72,61 Ge Germanium	33 74,92160 As Arsenic	34 78,96 Se Sélénium	35 79,904 Br Brome	36 83,80 Kr Krypton
37 85,4678 Rb Rubidium	38 87,62 Sr Strontium	39 88,905585 Y Yttrium	40 91,224 Zr Zirconium	41 92,90638 Nb Niobium	42 95,94 Mo Molybdène	43 [98] Tc Technétium	44 101,07 Ru Ruthénium	45 102,90550 Rh Rhodium	46 106,42 Pd Palladium	47 107,8682 Ag Argent	48 112,411 Cd Cadmium	49 114,818 In Indium	50 118,710 Sn Etain	51 121,760 Sb Antimoine	52 127,60 Te Tellure	53 126,90447 I Iode	54 131,29 Xe Xénon
55 132,90545 Cs Césium	56 137,327 Ba Baryum	57-71 La-Lu Lanthanides	72 178,49 Hf Hafnium	73 180,9479 Ta Tantale	74 183,84 W Tungstène	75 186,207 Re Rhénium	76 190,23 Os Osmium	77 192,217 Ir Iridium	78 195,078 Pt Platine	79 196,96655 Au Or	80 200,59 Hg Mercure	81 204,3833 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 208,98038 Bi Bismuth	84 [210] Po Polonium	85 [210] At Astate	86 [222] Rn Radon
87 -223 Fr Francium	88 226,0254 Ra Radium	89-103 Ac-Lr Actinides	104 [261] Rf Rutherfordium	105 [262] Db Dubnium	106 [266] Sg Seaborgium	107 [264] Bh Bohrium	108 [269] Hs Hassium	109 [268] Mt Meitnerium	110 [269] Ds Darmstadtium	111 [272] Rg Roentgenium	112 [277] Uub Ununbium	113 [287] Uut Ununtrium	114 [289] Uuq Ununquadium	115 [288] Uup Ununpentium	116 [289] Uuh Ununhexium	117 [291] Uus Ununseptium	118 [293] Uuo Ununoctium

Lanthanides (terres rares) et Actinides

57 138,9055 La Lanthane	58 140,116 Ce Cérium	59 140,90765 Pr Praséodyme	60 144,24 Nd Néodyme	61 [145] Pm Prométhéum	62 150,36 Sm Samarium	63 151,964 Eu Europium	64 157,25 Gd Gadolinium	65 158,92534 Tb Terbium	66 162,50 Dy Dysprosium	67 164,93032 Ho Holmium	68 167,26 Er Erbium	69 168,93421 Tm Thulium	70 173,04 Yb Ytterbium	71 174,967 Lu Lutétium
89 227,0278 Ac Actinium	90 232,0381 Th Thorium	91 231,0359 Pa Protactinium	92 238,029 U Uranium	93 237,0482 Np Neptunium	94 [244] Pu Plutonium	95 [243] Am Américium	96 [247] Cm Curium	97 [247] Bk Berkélium	98 [251] Cf Californium	99 [252] Es Einsteinium	100 [257] Fm Fermium	101 [258] Md Mendélévium	102 [259] No Nobélium	103 [262] Lr Lawrencium

ANNEXE II : Valeurs de λ_{max} et de ε pour quelques chromophores

Chromophore	*Transition*	*λmax*	*log(ε)*
nitrile	η to π*	160	< 1.0
alkyne	π to π*	170	3.0
alkene	π to π*	175	3.0
alcohol	η to σ*	180	2.5
ether	η to σ*	180	3.5
ketone	π to π*	180	3.0
	η to π*	280	1.5
aldehyde	π to π*	190	2.0
	η to π*	290	1.0
amine	η to σ*	190	3.5
acid	η to π*	205	1.5
ester	η to π*	205	1.5
amide	η to π*	210	1.5
thiol	η to σ*	210	3.0
nitro	η to π*	271	< 1.0
azo	η to π*	340	< 1.0

ANNEXE III : Table des nombres d'onde et de vibrations de valence et de déformation de quelques groupes fonctionnels (IR)

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire : 1 bande imine	Valence	3100-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C_{sp}-H	Valence	3300-3310	m ou f
C_{sp2}-H	Valence	3000-3100	m
C_{sp2}-H aromatique	Valence	3030-3080	m
C_{sp3}-H	Valence	2800-3000	F
C_{sp2}-H aldéhyde	Valence	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2250	f
C≡N	Valence	2120-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O Chlorure d'acide	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580 1325-1365	F ; 2 bandes
C=N	Valence	1600-1680	F
N-H amine ou amide	*Déformation*	1560-1640	F ou m
C_{sp3}-H	*Déformation*	1415-1470	F
C_{sp3}-H (CH_3)	*Déformation*	1365-1385	F ; 2 bandes
P=O	Valence	1250-1310	F
C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C_{sp2}-H de -HC=CH- (E)	*Déformation*	950-1000	F
(Z)	*Déformation*	650-770	m
C_{sp2}-H aromatique monosubstitué	*Déformation*	730-770 et 690-770	F ; 2 bandes
C_{sp2}-H aromatique			
o-disubstitué	*Déformation*	735-770	F
m-disubstitué	*Déformation*	750-810 et 680-725	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	*Déformation*	800-860	F
C_{sp2}-H aromatique trisubstitué			
1,2,3	*Déformation*	770-800 685-720	F et m ; 2 bandes
1,2,4	*Déformation*	860-900 800-860	F et m ; 2 bandes
1,3,5	*Déformation*	810-865 et 675-730	F ; 2 bandes
C-Cl	Valence	700-800	F
C-Br	Valence	600-750	F
C-I	Valence	500-600	F

F:fort ; m:moyen : ; f: faible