

Cadre réservé à
l'administration

Corps : Technicien classe normale de Recherche et de Formation
BAP : B
Nature du concours : Externe
Emploi type : Préparateur-Préparatrice en chimie et sciences physiques
Centre organisateur : Université Grenoble Alpes
NOM :
Prénoms :
Né(e) le :

Corps : Technicien classe normale de Recherche et de Formation
BAP : B
Nature du concours : Externe
Emploi type : Préparateur-Préparatrice en chimie et sciences physiques
Centre organisateur : Université Grenoble Alpes

**CONCOURS EXTERNE
TECHNICIEN CLASSE NORMALE DE
RECHERCHE ET FORMATION
BAP B**

Emploi-type : « Préparateur –Préparatrice en chimie et sciences physiques »

SESSION 2019

Épreuve écrite d'admissibilité

Durée : 3 heures

Coefficient : 3

Le sujet comporte **23 pages** (incluant la page de garde) et 2 annexes de 3 pages en plus du sujet (Annexe 1 : Électrode de référence, Annexe 2 (recto-verso) : Fiche toxicologique du Bromure d'Ethidium).

Assurez-vous que cet exemplaire est complet.

Vous devez composer sur le présent document, aucun document complémentaire ne sera accepté ni corrigé. Il ne doit pas être dégrafé et devra être remis aux surveillants à l'issue de la composition.

Les questions peuvent être traitées de façon indépendante.

L'usage de la calculatrice scientifique non programmable autorisée.

Tout autre document (autres que ceux remis lors de l'épreuve) et l'utilisation de tout matériels électroniques ne sont pas autorisés.

Les téléphones portables doivent être rangés et déconnectés. Ils ne devront pas être sortis ou consultés durant toute l'épreuve, même pour regarder l'heure.

Il vous est rappelé que votre identité ne doit figurer que dans la partie supérieure de la 1^{ère} page du sujet. Aucun signe distinctif ne doit être noté sur la copie sous peine d'annulation de la copie (les copies seront anonymées par l'administration avant d'être transmises au jury).

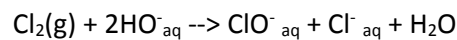
CHIMIE

Eau de Javel commerciale : propriétés, dosage

A. Propriétés d'une eau de Javel commerciale

L'eau de Javel est une solution aqueuse équimolaire d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{ClO}^-_{\text{aq}}$) et de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$).

La concentration des eaux de Javel est exprimée par la teneur en chlore actif sous la forme d'un pourcentage pondéral. Ce pourcentage correspond à la masse, exprimée en gramme de dichlore $\text{Cl}_2(\text{g})$, nécessaire pour préparer 100 g de solution, selon l'équation bilan :



La terminologie « eau de Javel » est réservée aux solutions vendues dans le commerce dont la teneur en chlore actif est inférieure à 10 %. Pour les teneurs plus élevées, dans l'industrie, on utilise la dénomination " hypochlorite de sodium".

" Hypochlorite de sodium"	
H 314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves	P 102 : conserver hors de la portée des enfants
H 31 : Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique	P305 + P351 + P338 : EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer
H 400 : très toxique pour les organismes aquatiques	P310 : Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin

1. Quels types de renseignements sont donnés par les phrases H et P d'une fiche toxicologique ?

L'ajout d'acide chlorhydrique à une solution d'eau de Javel provoque un dégagement de dichlore gazeux. On désigne le degré chlorométrique d'une solution concentrée d'eau de Javel comme le volume exprimé en litre de dichlore gazeux qui peut être libéré par l'addition d'acide chlorhydrique en quantité non limitante à un litre d'eau de Javel dans les conditions normales de température et de pression (273,0 K et 1,013 bar).

On cherche la correspondance entre le degré chlorométrique et le pourcentage en chlore actif d'une solution commerciale d'eau de Javel à 9,6 %.

On donne la densité de la solution $d = 1,158$ et $M(\text{Cl}) = 35,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. Écrire l'équation bilan de la réaction entre une eau de Javel et une solution d'acide chlorhydrique. On indiquera les couples oxydant/réducteur.

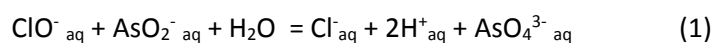
3. Calculer la quantité de matière de dichlore dissous dans 100g de solution. En déduire la concentration en ions hypochlorite de la solution.

4. Calculer le degré chlorométrique de la solution commerciale.

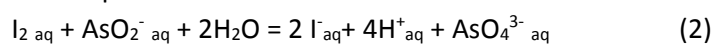
B. Dosage d'une solution d'eau de Javel commerciale

Principe de la manipulation :

Les ions hypochlorite ClO^-_{aq} réagissent avec les ions arsénite $\text{AsO}_2^-_{\text{aq}}$ en excès selon :



L'excès d'ions arsénite est alors titré par une solution de diiode selon :



Réactifs et solutions à disposition :

Hydrogénocarbonate de sodium solide HCO_3Na (s) ; solution commerciale d'eau de Javel à 9,6 % en chlore actif.

Solution d'arsénite de sodium $\text{AsO}_2^-_{\text{aq}} + \text{Na}^+_{\text{aq}}$ de concentration $c_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solution de diiode de concentration $c_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; empois d'amidon.

Protocole opératoire :

Dans un premier temps, on place un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution d'ions arsénite de concentration c_1 inconnue dans un bécher, on y ajoute $40,0 \text{ mL}$ d'eau ; $0,50 \text{ g}$ d'hydrogénocarbonate de sodium solide et un peu d'empois d'amidon. D'une burette, on doit verser $V_{E1} = 9,60 \text{ mL}$ d'une solution de diiode pour percevoir la coloration bleutée persistante.

Dans un second temps, on réalise une dilution au $1/20$ de la solution d'eau de Javel commerciale. On appelle S la solution diluée ainsi préparée. On prélève $10,0 \text{ mL}$ de la solution S à laquelle on ajoute $40,0 \text{ mL}$ d'eau, $25,0 \text{ mL}$ de la solution d'ion arsénite préalablement dosée, $0,50 \text{ g}$ d'hydrogénocarbonate de sodium solide et un peu d'empois d'amidon. Pour percevoir la coloration bleutée, il a fallu verser $V_{E2} = 8,60 \text{ mL}$ d'une solution de diiode.

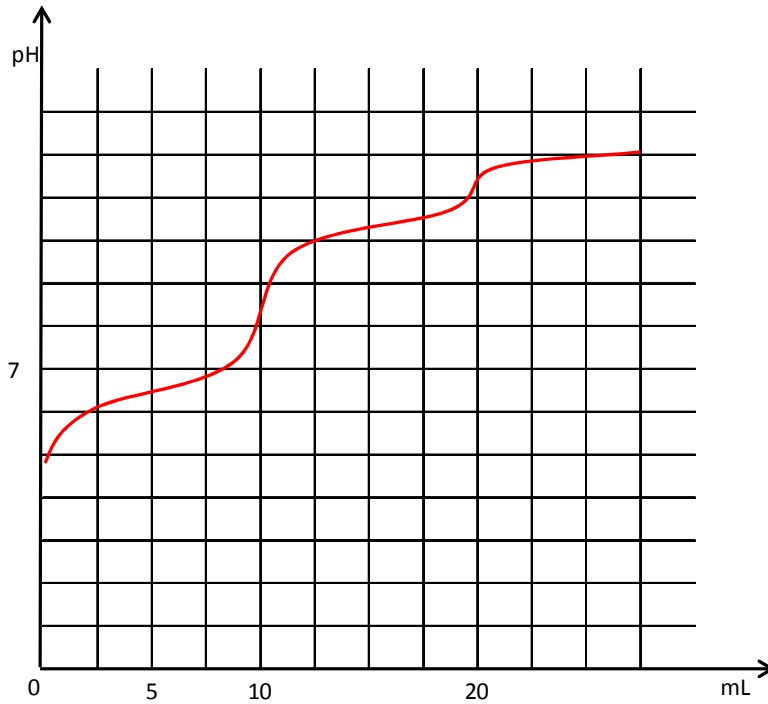
Préparation des solutions :

1. Pour quelle raison doit-on ajouter des ions iodure en excès lorsque l'on souhaite préparer une solution aqueuse de diiode au laboratoire ?

2. Indiquer la méthode (verrerie, précautions à prendre) permettant d'obtenir 200 mL d'une solution d'eau de Javel diluée au $1/20$ de la solution commerciale.

C. Propriétés d'une solution d'ions hydrogénocarbonate

En solution aqueuse, le dioxyde de carbone dissout $\text{CO}_{2\text{aq}}$ a des propriétés d'un diacide que l'on notera $\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$ appelé acide carbonique. On dose $10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide carbonique de concentration $0,100 \text{ mol/L}$ par une solution de soude de même concentration. On donne la simulation de la courbe de dosage pH métrique :



1. Quelle est l'équation chimique de la réaction support du titrage pour un volume de solution de soude versé compris entre 0 et 10 mL.

Calculer sa constante d'équilibre et conclure.

On donne $pK_a(\text{H}_2\text{CO}_{3\text{aq}} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$

2. Quelle information nous donne la courbe de dosage en $V = 5,0$ mL de solution de soude ajoutée. Justifier.

3. Pour quelle raison n'observe-t-on pas de saut de pH significatif pour un volume ajouté égal à 20 mL ?
On donne $pK_a(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

4. Justifier que le pH en $V = 10,0$ mL correspond à celui d'une solution d'ions hydrogénocarbonate de concentration $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. Indiquer les 3 propriétés d'une solution tampon.

6. Une solution aqueuse d'ions hydrogénocarbonate peut-elle être utilisée comme une solution tampon au laboratoire ? Justifier votre réponse.

D. Détermination de la concentration de l'eau de Javel commerciale

1. Comment qualifier la méthode proposée du dosage de l'eau de Javel de la solution S ?

2. Indiquer les deux demi-équations intervenant dans la réaction d'oxydo-réduction (1) entre les ions hypochlorite et les ions arsénite.

3. Ecrire les formules de Nernst relatives aux couples $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_2^-$ et $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$.

4. Calculer la constante d'équilibre de la réaction (1).

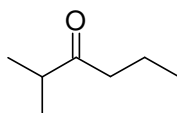
5. Calculer la concentration exacte C_1 en ion arsénite.

6. Calculer la concentration C_3 en ion hypochlorite dans la solution S.

7. Retrouver le pourcentage en chlore actif dans la solution d'eau de Javel commerciale.

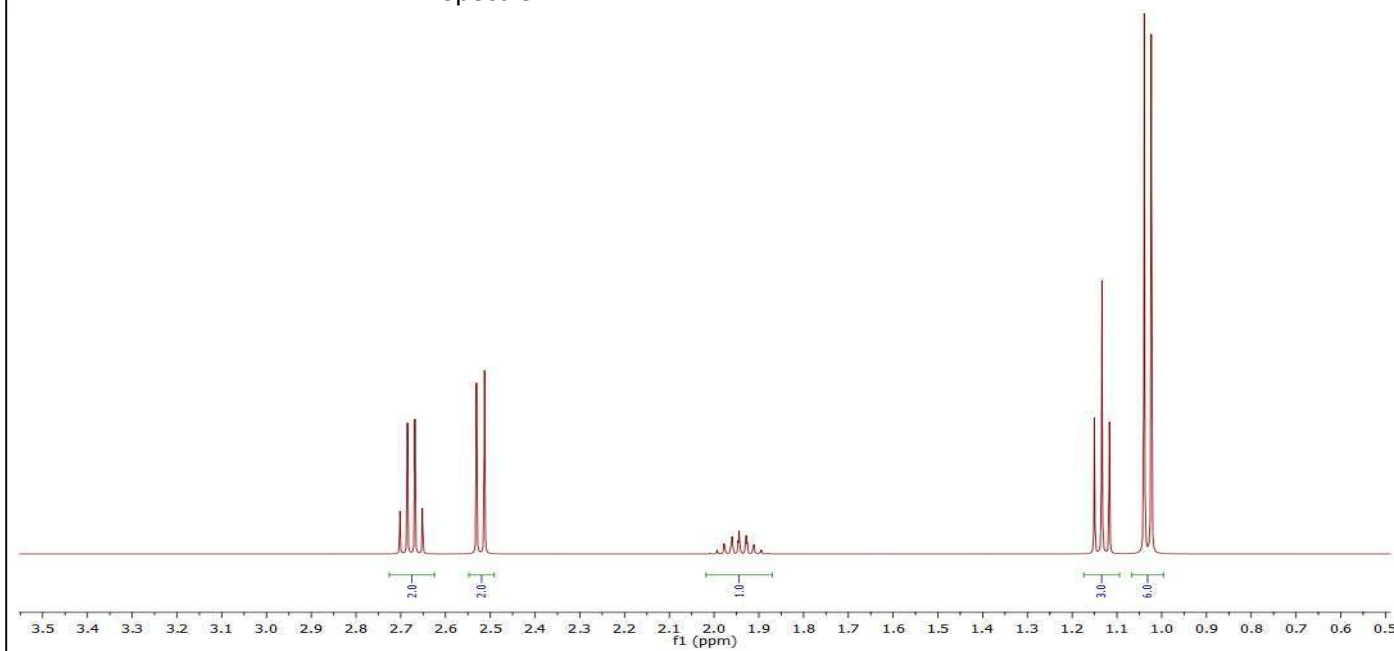
Analyse / Caractérisation

A. Voici la formule d'un composé organique :

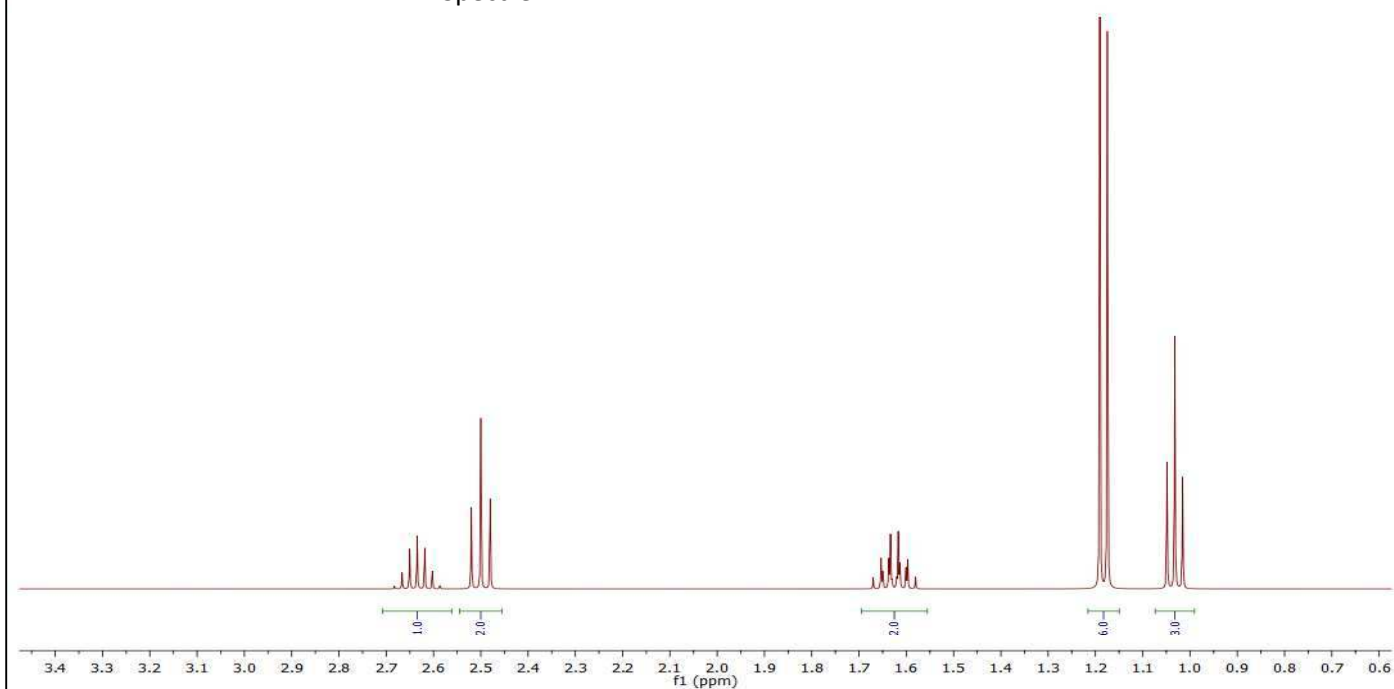


1. Donner le nom de cette molécule ainsi que sa fonction :

Spectre 1



Spectre 2



2. Lequel de ces deux spectres ^1H correspond à la molécule. Justifier votre réponse :


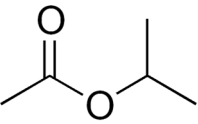
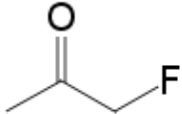
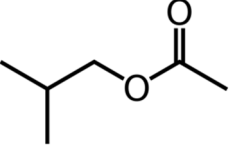
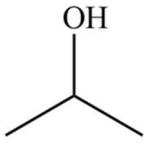
B. On réalise au laboratoire une synthèse organique et on veut vérifier par chromatographie sur couche mince la pureté du produit.

1. Expliquer brièvement le principe de la CCM.

2. Donner les 4 étapes de la réalisation de ce chromatogramme.

Nomenclature

Compléter le tableau suivant :

Nom	Formule topologique
Cyclohexane	
	
Dichlorométhane	
	
	
2-methyl-2-propanol	
Acide benzoïque	
	
	
Éthylène	

QUESTIONS GÉNÉRALES / HYGIÈNE & SÉCURITÉ

Expression écrite

Vous venez de réceptionner un PH-mètre qui ne fonctionne pas. Rédigez une lettre au fournisseur pour lui rappeler le contexte et lui signifier le problème.

Après avoir pris connaissance du document en Annexe 1, vous donnerez la traduction de la partie « entretien » uniquement.

Analyse de la fiche toxicologique du Bromure d'Ethidium

À l'aide de la fiche toxicologique en Annexe 2, répondre aux questions suivantes :

1. Donner la formule brute du BET (Bromure d'ETHidium)

2. Noter le numéro CAS du produit et expliquer son utilité

3. Quels sont les dangers de ce produit ? Donner la signification des pictogrammes de sécurité ?

4. Quels sont les risques pour la santé ?

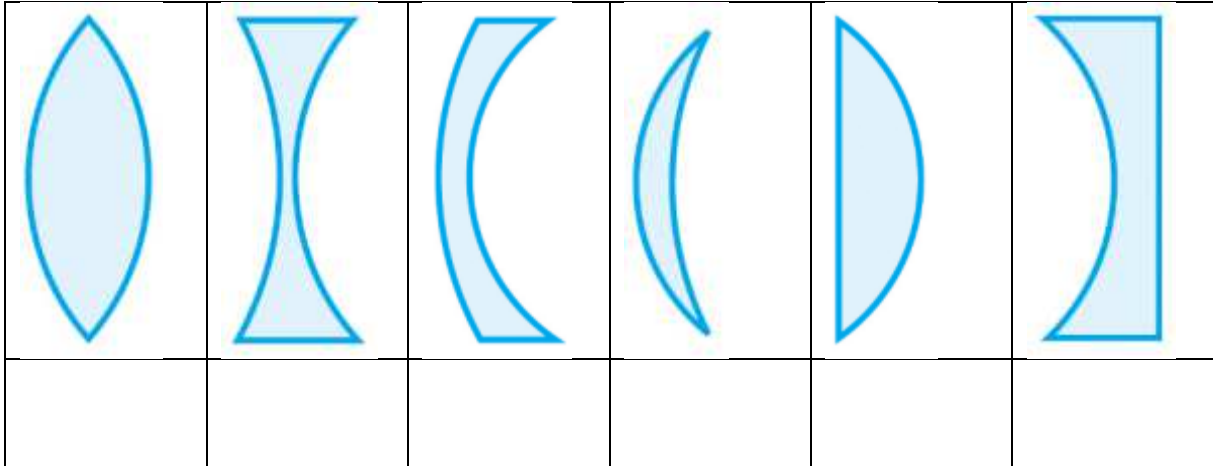
5. Quelles sont les précautions à avoir lors de son utilisation ? Et lors de son stockage ?

6. Que doit-on faire après avoir renversé un flacon contenant une solution de BET et avoir mis le coude dans le liquide ?

SCIENCES PHYSIQUES

Optique

1. Pour chacune des lentilles schématisées ci-dessous, dire si elle est convergente ou divergente.



2. Proposer une méthode simple pour déterminer la distance focale d'une lentille convergente et la représenter par un schéma.

3. Un microscope optique peut être modélisé par deux lentilles minces coaxiales convergentes, l'objectif et l'oculaire.

Soit L_1 l'objectif, de centre optique O_1 et de distance focale $f_1' = 8$ mm. Soit L_2 l'oculaire, de centre optique O_2 et de distance focale $f_2' = 20$ mm. On appellera F_1 et F_2 les foyers objets des lentilles, respectivement pour l'objectif et l'oculaire, et F_1' et F_2' les foyers images, respectivement l'objectif et l'oculaire. L'intervalle optique est défini par la distance entre F_1' et F_2 et vaut $\Delta = 160$ mm.

On place un objet réel AB, perpendiculaire à l'axe optique tel que le point A soit situé sur l'axe et en avant de l'objectif. On règle le microscope de manière à donner une image à l'infini et on observe cette image avec un œil emmétrope (œil normal adulte) placé en arrière du foyer image F_2' de l'oculaire. On rappelle que l'œil emmétrope ne peut voir nettement les objets situés entre $\delta = 25$ cm (punctum proximum) et l'infini (punctum remotum).

a) L'œil a-t-il besoin d'accommoder ? Justifier.

b) Représenter schématiquement le microscope et l'objet AB, sans respecter l'échelle. Noter la position des points O_1 , O_2 , F_1 , F_2 , F_1' , F_2' , A et B. Représenter la trajectoire de deux rayons lumineux issus de B, l'un émis parallèlement à l'axe optique, l'autre passant par F_1 .

c) Calculer la distance séparant les deux lentilles.

d) Calculer la distance AO_1 pour un objectif de grandissement $\times 20$. Commenter.

e) Calculer le grossissement de l'oculaire G_2 donné par l'expression $G_2 = \text{punctum proximum} / f_2'$.

f) Calculer G_M le grossissement du microscope

Thermodynamique

Le service projette l'acquisition d'une chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Le gaz vecteur sera l'hélium, son débit optimal en fonctionnement sera d'après le constructeur de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à la pression de 76000 Pa et 25°C .

L'appareil sera en fonctionnement 24/24 toute l'année.

Le fournisseur de gaz propose 3 types de conditionnement (voir tableau ci-dessous)

Données : Pour la pression atmosphérique on prendra $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ou 1 bar ; He : $4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; densité 0,14 ; masse volumique $0,169 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

1. Donner le volume de gaz disponible dans les conditions de fonctionnement de l'appareil pour chaque conditionnement. Détailler vos calculs dans le cadre ci-dessous et compléter le tableau 1.

2. En déduire l'autonomie de chaque conditionnement. Détailler vos calculs dans le cadre ci-dessous et compléter le tableau 1.

Tableau 1 :

type	Volume contenant	pression	Volume gaz disponible	Autonomie
emballage	En Litres	A 25°C en bars	Aux conditions de fonctionnement de l'appareil en m ³	En jours
M50	50	200		
M20	20	200		
S11	11	200		

3. En sachant que chaque rechargement induit un coût supplémentaire et que quel que soit le conditionnement le coût de la location à l'année et le prix du m³ sont identiques ; quel serait votre choix de conditionnement ? Détailler votre calcul et compléter le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 :

type	Volume disponible à 1 atm et 25°C, en m ³ (Vd)	Prix au Litre (Pl)	Prix bouteille (Pb)	Prix changement bouteille (Pcb)	Nb bouteille/an (N)	Cout/an
emballage						
M50	10	0.1	75	100		
M20	4	0.1	50	100		
S11	2.2	0.1	30	100		

Viscosité

Nous devons réaliser des essais mécaniques dans une cuve d'huile de *Jatropha Curcas*. Afin d'optimiser les essais, nous devons connaître la viscosité de l'huile.

Pour cela nous disposons d'un viscosimètre à bille thermo régulé à 20°C et d'une bille d'acier inox de diamètre 11,5mm. La viscosité est donnée par la relation suivante :

$$\eta = KR^2gt \times (\rho_{bille} - \rho_{huile}) \times \cos \alpha$$

Où :

- η = viscosité en Pa.s
- K = constante du viscosimètre en m⁻¹
- R = rayon de la bille en m
- g = intensité de pesanteur en m.s⁻²
- t = temps en s
- ρ = masse volumique en kg.m⁻³
- α = angle en radian par rapport à la verticale

L'eau ultra pure (UHQ) est utilisée pour déterminer la constante de calcul K, propre à notre viscosimètre.

Afin de déterminer la masse volumique de l'huile, nous disposons d'un pycnomètre de 10mL et son thermomètre, gradué à 0,2°C, qui ont été étalonnés par le constructeur en 2014. La balance de model A120S de chez Satorius, d'une précision de 0,1mg a été vérifiée le 07 janvier 2018 en interne au laboratoire. La masse volumique est obtenue à partir de la pesée d'un pycnomètre sec à température ambiante.

Calculez, à partir des données, la masse volumique et la viscosité de l'huile de *Jatropha Curcas* utilisée.

Données :

Volume du pycnomètre : 9,964 mL

Température de l'huile : 19,8 °C

Température du viscosimètre : 20,1 °C

Masse du pycnomètre vide : 29,9571 g

Masse du pycnomètre avec l'huile : 39,0591 g

Angle d'inclinaison du viscosimètre : 0 °

Masse volumique de la bille : 7826,81 Kg.m⁻³

Masse volumique de l'eau UHQ : 1000 g.L⁻¹

Intensité de la pesanteur : 9,81 m.s⁻²

Temps de chute la bille dans l'huile : 67,78 s

Temps de chute de la bille dans l'eau : 2,4 s

Viscosité de l'eau à 20 °C : 1,002.10⁻³ Pa.s

