

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

ACADEMIES DE PARIS ET VERSAILLES
Centre organisateur : CY Cergy Paris Université - Session 2022

Concours ITRF externe : Technicien-ne en Chimie et Sciences physiques
BAP B – Sciences chimiques et Sciences des matériaux

Epreuve écrite d'admissibilité : Durée : 3 heures – Coefficient 3
Mardi 24 mai 2022

Le sujet comporte 46 pages (dont une page de garde recto verso non numérotée),
numérotées de 1 à 46

Veuillez vérifier en début d'épreuve s'il est complet et signalez 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.

ADMISSIBILITE : Concours Technicien Externe BAP B
B4X41 - Technicien-ne en Chimie et Sciences Physiques

L'épreuve dure 3 Heures. Le questionnaire comprend 47 questions réparties en 5 parties. Quand un problème est posé, la démarche suivie pour arriver au résultat est à fournir. En cas de ratures multiples, la réponse sera comptée comme nulle. Si vous avez des difficultés pour répondre à une question, ne perdez pas de temps, passez à la suivante, vous y reviendrez à la fin de l'épreuve, s'il vous reste du temps.

PARTIE I : MATÉRIELS DE LABORATOIRE

1) Reconnaissance de la verrerie de laboratoire.

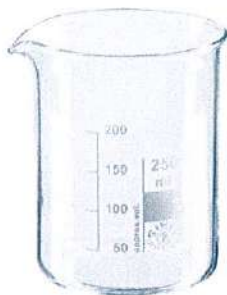
Nommer correctement le matériel présenté ci-dessous.



.....



.....



.....



.....



.....



.....



.....



.....



.....



.....

2) Appareillage.

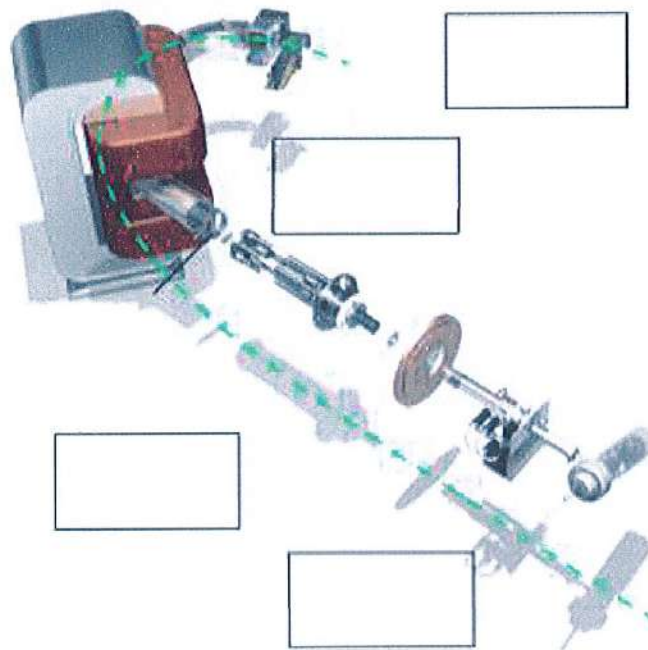
a) pH-mètre.

Pourquoi doit-on calibrer un pH-mètre avant utilisation ? Comment procéder à cet étalonnage ?

b) Spectromètre de masse.

i) À partir des propositions ci-dessous, légender le schéma suivant représentant le principe d'un spectromètre de masse.

1. Analyseur
2. Source
3. Détecteur
4. Accélérateur



ii) Citer une technique d'ionisation possible dans la source.

iii) Citer un type de détecteur.

c) Entretien d'une balance.

Quelles sont les modalités d'entretien courantes d'une balance de laboratoire ?

PARTIE II : HYGIÈNE – SÉCURITÉ – QUALITÉ - ENVIRONNEMENT

1) Gestion de l'emploi du temps.

Vous devez planifier 2 séances de TP de 3h pour chaque groupe (groupe 1 à 8) en tenant compte des contraintes suivantes :

- les placer dans les créneaux libres de l'emploi du temps présenté ci-dessous (cases vides) ;
- créneaux possibles : 9 à 12h et 14 à 17h ;
- 3 salles maximum disponibles sur le même créneau.

Emploi du temps Groupes 1 à 8								
JOUR	Gpe 1 Bio G	Gpe 2 Bio G	Gpe 3 transverse + OS	Gpe4 Chim +OS	Gpe5 Chim +OS	Gpe6 Chim +OS	Gpe 7 transverse +OS	Gpe 8 Biotech
LUNDI	TD MA101B 8h15-10h15 s118-bât336			TD SV101 mol 8h45-10h15		TD SV103 AP 8h15-10h15 s120-bât336	TD MA101B 8h15-10h15 s124-bât336	TD CH111 8h45-10h15 s130-bât336
	TD CH111 10h30-12h00 s118-bât336			TD SV103 AP 10h30-11h30 s118-bât336		TD SV101 mol 10h30-12h00 s120-bât336	TD CH111 10h30-12h00 s124-bât336	TD MA101B 10h30-12h30 s130-bât336
		TP GO111 13h30-15h30 s301-bât336	UEC ME101 / CH112 / MISS / SPORT et EDT spécifique UEC					
		TD CH111 15h45-17h15 s132-bât336						
MARDI				cours de biologie diversitéSV101				
				cours de chimie CH111				
				épreuves MA101B				
MERCREDI		TD CH111 8h45-10h15 s120-bât336	TD SV101 mol 8h45-10h15 s124-bât336		TD SV103 AP 8h15-10h15 s130-bât336			
		TD MA101B 10h30-12h30 s120-bât336	TD SV103 AP 10h30-11h30 s124-bât336		TD SV101 mol 10h30-12h00 s130-bât336		TP GO111 10h30-12h30 s306-bât336	
	TP SV107 14h-15h30		TD MA101B 13h30-15h30 s124-bât336	TD CH111 14h-15h30 s118-bât336		TD CH111 14h-15h30 s303-bât336		TD SV101 mol 14h00-15h30 s130-bât336
			TD CH111 15h45-17h15 s124-bât336	TD MA101B 15h45-17h45 s118-bât336		TP GO111 15h45-17h45 s301-bât336		TD SV103 AP 15h45-16h45 s130-bât336
JEUDI	Cours de maths MA101B							
	Cours de sciences de la terre GO111							
	TP GO111 13h30-15h30 s301-bât336	TD SV101 mol 14h00-15h30 s120-bât336	TD CH111 13h30-15h30 s132-bât336		TD CH111 13h30-15h30 s130-bât336		TD SV103 AP 13h30-15h30 s124-bât336	
	TD CH111 15h45-17h45 s118-bât336	TD SV103 AP 15h45-16h45 s120-bât336	TP GO111 15h45-17h45 s301-bât336		TD MA101B 15h45-17h45 s130-bât336		TD SV101 mol 15h45-17h15 s124-bât336	
VENDREDI	cours de chimie CH111							
	cours de biologie moléculaire SV101							
	TD SV101 mol 14h00-15h30 s132-bât336					TD MA101B 13h30-15h30 s138-bât336		TD CH111 13h30-15h30 s303-bât336
	TD SV103 AP 15h45-16h45 s132-bât336			TD CH111 15h45-17h45 s120-bât336		TD CH111 15h45-17h45 s138-bât336		

2) Hygiène et sécurité.

- a) Les pictogrammes suivants peuvent être retrouvés sur les appareillages ; indiquer leur signification.



- b) Les pictogrammes suivants peuvent être retrouvés sur les produits ; indiquer leur signification.

- c) Que signifient « EPI » et « EPC » ? Citer 3 exemples pour chacun.

- d) Quelle est la conduite à tenir en cas de brûlure à l'acide fluorhydrique ?

- e) Définir les termes « combustible » et « comburant » ainsi que les risques associés.

f) Citer un type d'extincteur que vous connaissez et son usage.

--

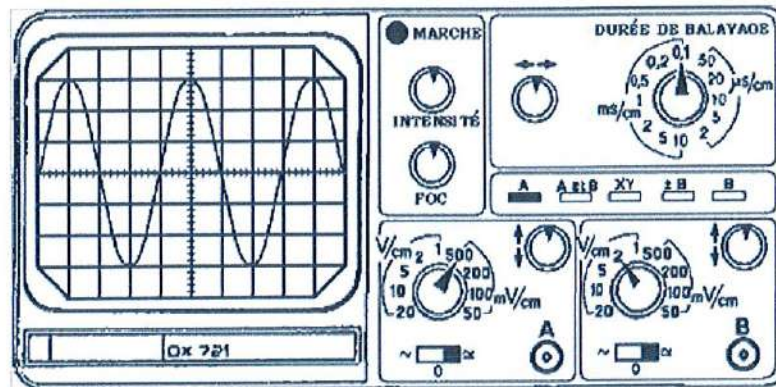
g) Classer les substances suivantes dans le tableau de tri des déchets fourni.

Chloroforme, Acétone, Eau de Javel, Amines, Soude, Acide nitrique, Acide acétique, Dichlorométhane, Acide formique, Acide sulfurique, Potasse, Acide citrique, Acide fluorhydrique, Méthanol

Acide organique	Acide minéral	Base organique	Base minérale	Solvant non halogéné	Solvant halogéné

PARTIE III : PHYSIQUE

- 1) On branche un haut-parleur (HP) sur un générateur basses fréquences (GBF) et un microphone sur la voie A d'un oscilloscope, réglé comme le montre la figure ci-dessous (N.B. : le dessin est réduit, chaque carreau (ou division) de l'écran mesure 1 cm en réalité).



- a) En précisant rapidement comment vous faites, calculez la fréquence f_i de l'onde reçue par le microphone.

--

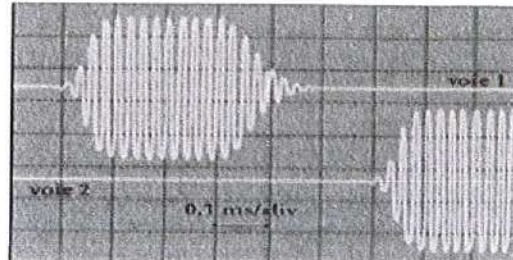
- b) Quelle est l'amplitude des oscillations ?

--

- c) Quel bouton faut-il régler et sur quelle position doit-on le mettre pour observer sur l'écran 5 périodes ?

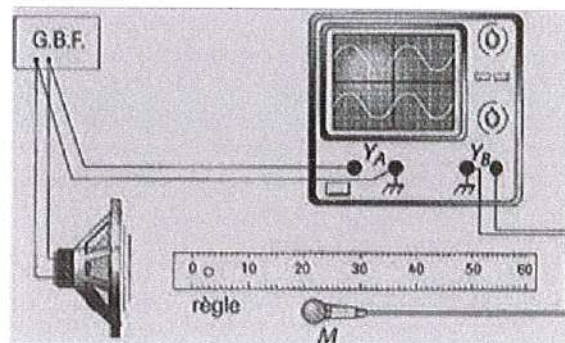
--

- 2) On veut maintenant mesurer la célérité du son dans l'air en émettant des salves d'ultrasons de fréquence $f_2 = 40 \text{ kHz}$, et en mesurant le retard τ_2 de l'arrivée d'une salve à un récepteur 2 par rapport à un récepteur 1, et la distance d_2 séparant les 2 récepteurs.
- a) La figure ci-dessous (voie A en haut, voie B en bas, réglage 0,1 ms par division) a été obtenue pour $d_2 = 18 \text{ cm}$. En déduire la célérité du son " v_2 ".



- b) La chauve-souris émet des ultrasons de célérité $v_3 = 350 \text{ m.s}^{-1}$ dans l'air. Un obstacle est situé à une distance d_3 de l'animal. L'ultrason est émis par la bête, il se réfléchit contre l'obstacle et revient vers la chauve-souris. Entre l'émission et la réception de l'ultrason par la chauve-souris il s'écoule une durée $\Delta t = 10^{-2} \text{ s}$. Calculer la distance d_3 .

- 3) On réalise maintenant le montage suivant : un Générateur de Basses Fréquences (GBF) alimente un HP, un microphone est branché en voie B d'un oscilloscope, alors que la voie A est sur le GBF.



On positionne le micro en face du zéro de la règle, et on déplace l'ensemble {règle, micro} devant le HP jusqu'à ce que les deux courbes soient en phase. On fixe alors la règle, et on recule

le micro jusqu'à ce que les courbes soient de nouveau en phase (pour la première fois) ; on lit alors d_4 sur la règle.

- a) Comment s'appelle la distance d_4 ? Quelle est sa définition ?

- b) Pour une fréquence $f_4 = 1,5$ kHz mesurée au fréquencemètre, on mesure $d_4 = 22$ cm. En déduire la célérité v_4 du son.

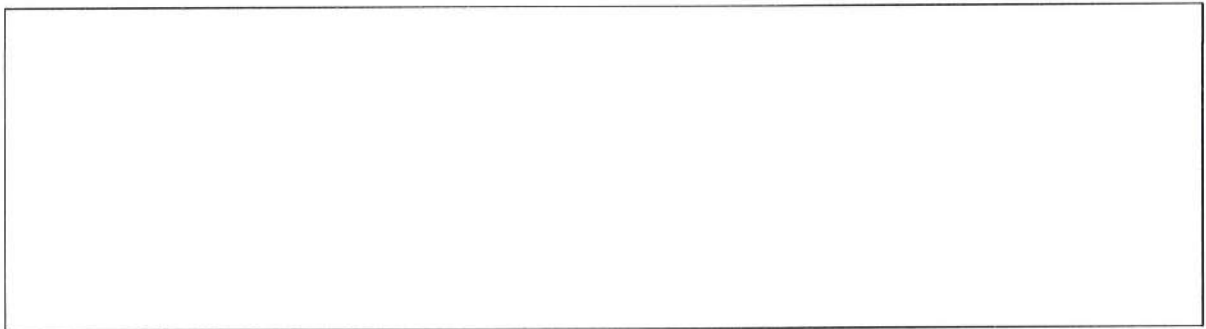
- c) Comment pourrait-on améliorer la précision de la mesure précédente ?

- d) Donner une autre définition de la distance d_4 .

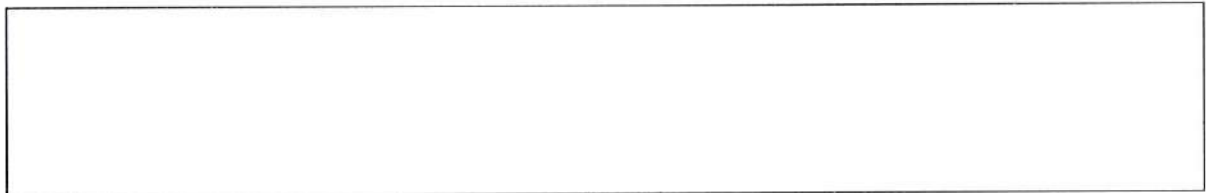
PARTIE IV : BIOCHIMIE

1) Vous souhaitez faire un dosage de protéines sur un extrait cellulaire selon la méthode de Bradford qui consiste à faire réagir les protéines avec du Bleu de Coomassie (ou bleu G250) dans des proportions 0,1/5 (échantillon/réactif). Le réactif forme un complexe avec les protéines dont la concentration peut être déterminée à la longueur d'onde de 595 nm. Après réaction vous transvasez dans des cuves de spectrophotomètre pour lire les valeurs d'absorbance.

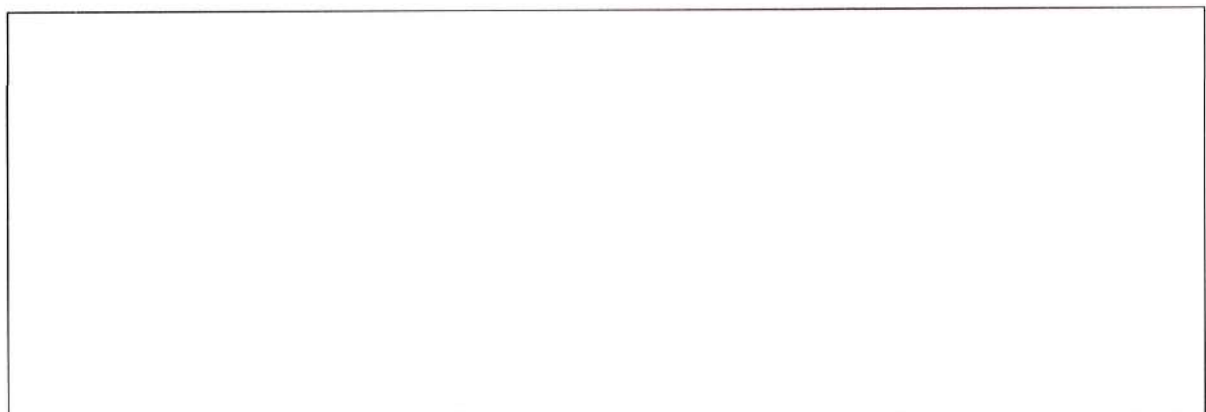
a) Quelle est l'unité de base qui constitue des protéines ? Dessinez sa formule générale semi-développée.



b) Quel type de liaison les unit entre eux ? Donner le nom de cette liaison.



c) Combien de niveaux de structure une protéine peut-elle avoir ? Citez-en un.



- d) En vous aidant du spectre électromagnétique donné en **ANNEXE I**, précisez quelle sera la matière des cuves de spectrophotomètre que vous devrez utiliser ? Justifiez.

- 2) Vous devez tout d'abord réaliser une courbe d'étalonnage avec une protéine de référence qui est la sérum albumine bovine (SAB). Pour cela vous devez préparer une solution mère de SAB (SM_{SAB}) à une concentration de 2 g.L^{-1} dans de l'eau distillée et cinq solutions filles (SF_{SAB}) de volume 10 mL chacune selon le tableau ci-dessous.

	$SF_{SAB} \text{ n}^{\circ}1$	$SF_{SAB} \text{ n}^{\circ}2$	$SF_{SAB} \text{ n}^{\circ}3$	$SF_{SAB} \text{ n}^{\circ}4$	$SF_{SAB} \text{ n}^{\circ}5$
Volume SM_{SAB} (mL)					
Concentration $SF_{SAB} \text{ (mg.mL}^{-1}\text{)}$	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4
Volume SF_{SAB} (mL)	10	10	10	10	10

- a) Quel matériel devez-vous utiliser pour préparer la solution mère de SAB sachant que vous devrez en préparer 200 mL ?

- b) Décrivez le protocole que vous réaliserez pour la préparation de cette solution mère.

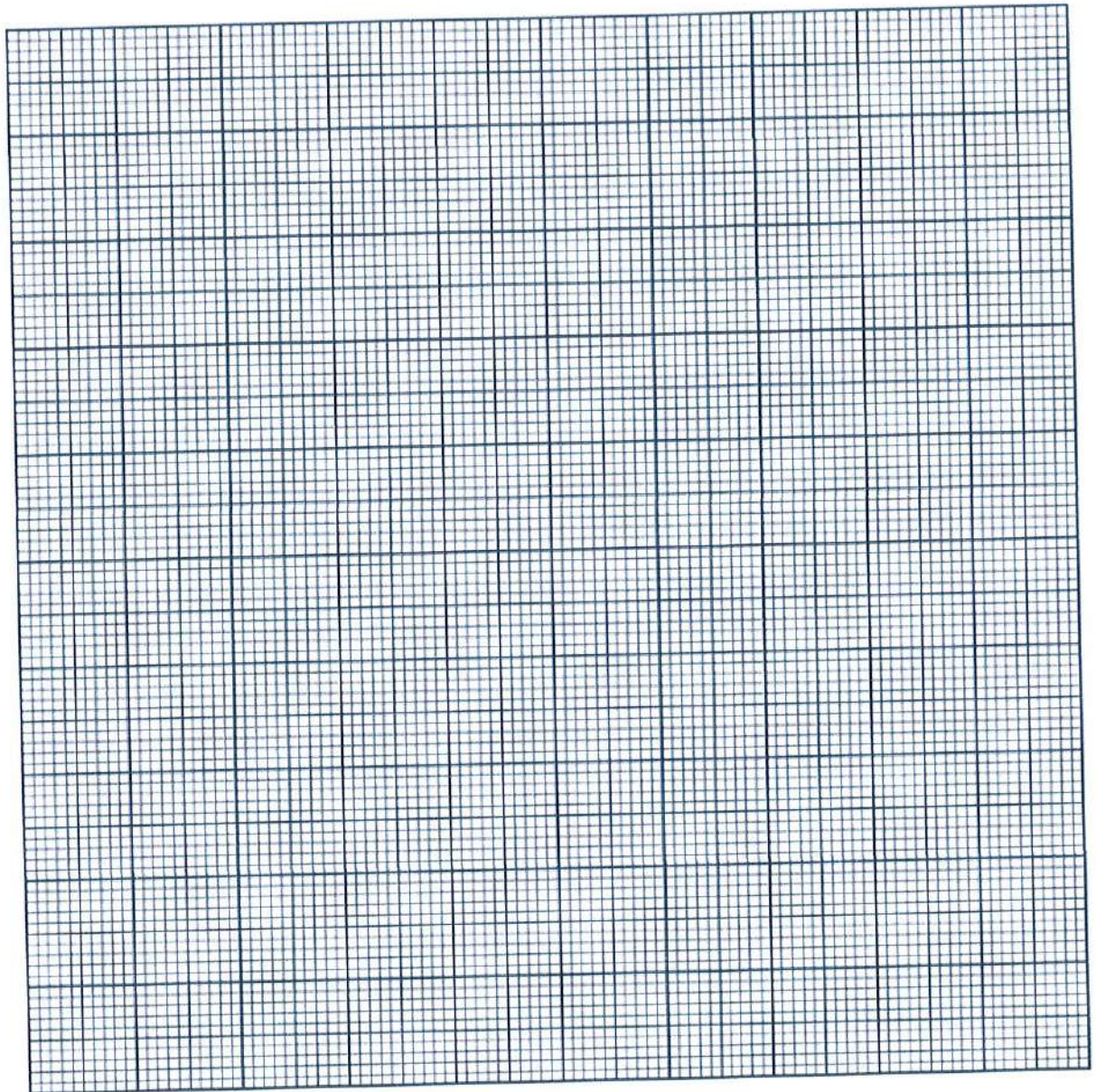
- c) Complétez le tableau avec les volumes de solution mère SAB (SM_{SAB}) à ajouter pour réaliser chacune des solutions filles (SF_{SAB} n°1 à 5).

	SF_{SAB} n°1	SF_{SAB} n°2	SF_{SAB} n°3	SF_{SAB} n°4	SF_{SAB} n°5
Volume SM_{SAB} (mL)					
Concentration SF_{SAB} (mg.mL ⁻¹)	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4
Volume SF_{SAB} (mL)	10	10	10	10	10

- 3) Les résultats obtenus après avoir fait réagir les différentes solutions filles avec le réactif de Bradford (30 minutes à température ambiante) sont les suivants :

	SF_{SAB} n°1	SF_{SAB} n°2	SF_{SAB} n°3	SF_{SAB} n°4	SF_{SAB} n°5
Volume SM_{SAB} (mL)					
Concentration SF_{SAB} (mg.mL ⁻¹)	0,025	0,05	0,1	0,2	0,4
Volume SF_{SAB} (mL)	10	10	10	10	10
Absorbance à 595 nm	0,05	0,09	0,16	0,31	0,63

Tracez ci-dessous la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance à 595 nm (A_{595}) en fonction de la concentration en SAB.



- 4) Vous préparez ensuite votre extrait cellulaire pour le dosage : vous devez le diluer 20 fois sachant que vous n'avez que des fioles de 10 mL à disposition.

Précisez comment vous allez réaliser cette dilution (matériel utilisé, protocole).

- 5) Vous obtenez pour votre échantillon dilué 20 fois et après contact avec le réactif de Bradford une absorbance $A_{595} = 0,2$.

Déduisez-en la concentration en protéines de votre échantillon dilué, mais également de votre échantillon non dilué. Vous exprimerez vos résultats en mg.mL^{-1} puis en $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

- 6) Vous devez ensuite vérifier la pureté de votre échantillon. Pour cela vous décidez de faire une électrophorèse sur gel de polyacrylamide en conditions dénaturantes en présence du détergent dodécylsulfate de sodium (SDS).

a) Sur quel(s) critère(s) de la molécule se base la séparation par électrophorèse ?

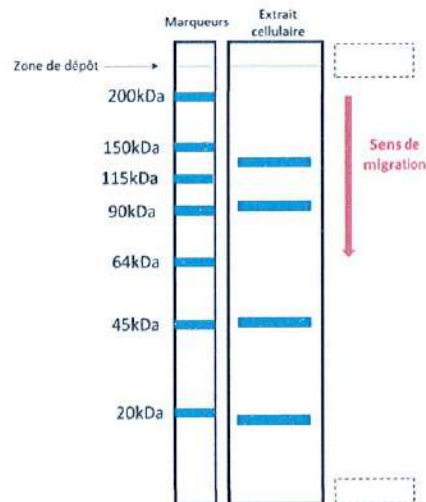
b) Rappelez succinctement le principe de séparation par électrophorèse.

c) Quelle est la différence entre une électrophorèse en conditions natives et en conditions dénaturantes ?

d) Quelle est la conséquence de l'ajout de SDS sur les protéines ?

e) Pourquoi devez-vous colorer le gel après la migration ?

f) Vous obtenez le résultat ci-dessous après coloration du gel par du bleu de Coomassie. Indiquez sur le schéma de l'électrophorèse où se trouvent l'anode et la cathode (dans les rectangles en pointillé).

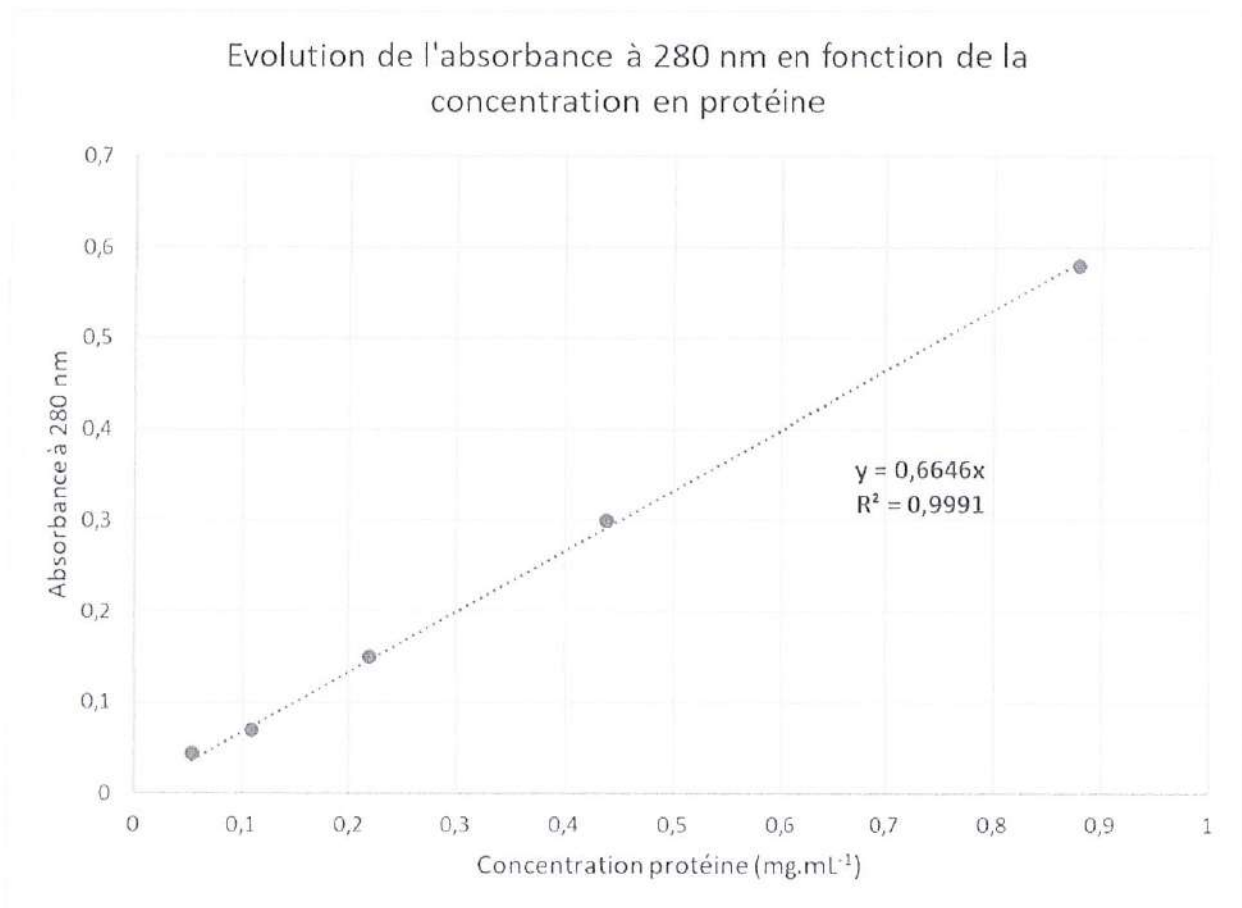


g) Combien de protéines sont présentes dans votre extrait cellulaire ?

h) Donnez la masse moléculaire approximative de chacune d'entre elles.

i) Quelle représentation graphique auriez-vous du faire pour obtenir les valeurs précises de masses moléculaires ?

- 7) Après avoir extrait la protéine de masse moléculaire la plus grande du gel, vous faites des dilutions successives vous permettant d'obtenir une gamme de concentrations allant de 0,055 à 0,9 mg.mL⁻¹ (soit 0,58.10⁻³ à 10,35.10⁻³ mmol.L⁻¹). Vous mesurez ensuite l'absorbance à 280 nm de ces solutions à l'aide d'un spectrophotomètre (le trajet optique est de 1 cm) et obtenez la courbe suivante :



- a) Rappelez la loi de Beer-Lambert.

- b) Que permet de mesurer l'absorbance à 280 nm ?

- c) En vous aidant du spectre électromagnétique donné en **ANNEXE I**, précisez quelle sera la matière des cuves utilisées dans cette expérience ? Justifiez.

- d) Déterminez le coefficient d'extinction molaire de votre protéine à l'aide de la courbe.

PARTIE V : CHIMIE

V.1 – Structure de la matière.

1) Structure électronique du potassium ${}_{19}\text{K}$

a) Écrire la configuration électronique de l'atome de potassium ${}_{19}\text{K}$ à l'état fondamental.

b) Écrire l'ensemble des nombres quantiques associés à l'(aux) électron(s) de valence du potassium à l'état fondamental.

c) Représenter schématiquement la (les) orbitale(s) atomique(s) de l'(des) électron(s) de valence du potassium à l'état fondamental.

d) À l'état naturel, deux isotopes stables du potassium ${}_{19}\text{K}$ existent. Les masses atomiques et les abondances isotopiques respectives de ces deux isotopes sont données ci-dessous :

Nucléide	Masse atomique (uma)	Abondance (%)
${}^{39}_{19}\text{K}$	38,9637	93,26
${}^{41}_{19}\text{K}$	40,9618	6,74

i) Donner le nombre de protons, de nucléons et d'électrons de l'isotope ${}^{39}_{19}\text{K}$

ii) Qu'est-ce qui différencie les deux nucléides $^{39}_{19}\text{K}$ et $^{41}_{19}\text{K}$?

iii) Calculer la masse en uma du potassium naturel (donner le résultat avec 4 décimales).

e) Chez un adulte de poids moyen à jeun, le taux sanguin de potassium (kaliémie) doit être de $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À quelle masse de potassium par litre de sang cela correspond-il ? À combien d'atomes de potassium ?

Données : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$

2) La molécule d'hydruure de lithium LiH.

a) Rappeler comment varie l'électronégativité dans le tableau périodique des éléments.

b) La molécule LiH est-elle polaire ? Représenter la molécule avec, le cas échéant, son moment dipolaire.

Données : classification périodique des éléments (ANNEXE II)

- c) Calculer le pourcentage d'ionicté de la liaison LiH sachant que la norme du moment dipolaire est de 6,0 Debyes et la longueur de la liaison de 0,1595 nm.

Données : $1 \text{ D} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$, $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

3) Composés du Sélénium.

Le sélénium ($Z = 34$) peut se combiner avec le fluor ($Z = 9$) pour donner les composés SeF_4 et SeF_6 , où Se est l'atome central.

- a) Déterminer le nombre d'électrons de valence de Se et F.

- b) En déduire le nombre total de doublets dans chacune des molécules.

- c) Écrire les schémas de Lewis des deux molécules.

- d) Les schémas de Lewis obtenus à la question précédente obéissent-ils à la règle de l'octet ?

- e) Quel est le type VSEPR de chaque molécule ? En déduire leur géométrie.

- 4) L'anion fulminate.

L'anion fulminate, ONC^- , est non cyclique. L'atome d'azote y est lié aux atomes de carbone et d'oxygène (${}_6\text{C}$, ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$).

- a) Proposer un schéma de Lewis de l'anion fulminate respectant la règle de l'octet.

- b) Écrire toutes les formes limites de résonance de l'anion fulminate respectant la règle de l'octet.

- c) Laquelle des formes limites de résonance trouvée en b) est la plus contributive à la forme réelle ? Justifier la réponse.

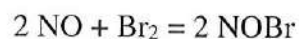
- d) Donner le type VSEPR de l'atome d'azote de l'anion fulminate. En déduire l'hybridation de cet atome et la géométrie de l'anion.

- e) Quel(s) est(sont) le(s) atome(s) nucléophile(s) de l'anion fulminate ?

V.2 – Équilibres chimiques.

V.2.1 – Équilibres en phase gazeuse :

On s'intéresse à la transformation chimique en phase gazeuse modélisée par la réaction d'équation :



On introduit jusqu'à la pression $P_1 = 6000 \text{ Pa}$ dans un récipient de volume constant $V = 2 \text{ L}$ initialement vide de l'oxyde d'azote NO initialement à la température $T_1 = 300 \text{ K}$.

On ajoute ensuite dans ce récipient une masse $m(\text{Br}_2) = 300 \text{ mg}$ de dibrome. La température du mélange est portée à $T_2 = 333 \text{ K}$. Une fois l'état d'équilibre établi, la pression totale dans le récipient est $P_2 = 8220 \text{ Pa}$.

Les gaz sont supposés parfaits et on rappelle : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Masse molaire du dibrome : $M(\text{Br}_2) = 159,81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 1) Calculer la quantité de matière de chaque composé introduit dans le récipient.

2) Calculer la quantité de matière totale à l'équilibre.

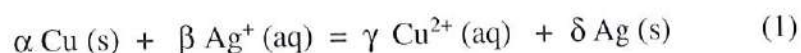
3) Dédire des questions précédentes l'avancement ξ de la réaction à l'équilibre.

4) Calculer la pression partielle de chaque composé à l'équilibre.

5) Calculer la constante d'équilibre de la réaction à la température T_2 . On rappelle que $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$.

V.2.2 – Réactions d'oxydo-réduction :

On considère la réaction entre le métal cuivre et l'ion argent(I) à pH = 0 :



La constante d'équilibre associée est $K = 2 \cdot 10^{15}$.

On étudiera cette réaction en réalisant deux dispositifs expérimentaux différents :

- en mettant en contact direct les deux réactifs,
- en réalisant une pile électrochimique avec les deux couples redox.

$$\text{Données : } E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V à pH} = 0$$

1) Étude de la réaction d'oxydo-réduction lorsque les deux réactifs sont en contact.

- a) Écrire les demi-réactions rédox associées à chaque couple. En déduire les valeurs des coefficients stœchiométriques α , β , γ et δ de la réaction globale (1).

- b) Un bécher contient un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate de cuivre de concentration $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient une solution dans laquelle coexistent les ions Ag^+ , Cu^{2+} et NO_3^- . Calculer les concentrations initiales en ions Ag^+ ($[\text{Ag}^+]_i$) et en ions Cu^{2+} ($[\text{Cu}^{2+}]_i$) dans le bécher.

- c) On plonge ensuite dans le bécher un fil de cuivre et un fil d'argent.

- i) Écrire l'expression littérale du quotient réactionnel Q_r correspondant à la réaction (1).

- ii) Calculer la valeur du quotient réactionnel, $Q_{r,i}$, lorsque le système est à l'état initial.

- iii) En déduire le sens d'évolution spontanée de la réaction (1).

- iv) Quelle observation expérimentale devrait confirmer le sens d'évolution de la transformation ?

- v) Le cuivre est en excès. Lorsque le système a atteint son état d'équilibre, la concentration en ions Cu^{2+} est de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Montrer que les ions Ag^+ sont en quantité négligeable en calculant leur concentration.

Conclure sur le caractère de la transformation.

2) Constitution et étude d'une pile.

On dispose du matériel suivant :

- Un bécher contenant un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Un bécher contenant un volume $V_2 = 20 \text{ mL}$ de solution de nitrate de cuivre de concentration $C_2 = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Un fil de cuivre de masse $m = 1,2 \text{ g}$ et un fil d'argent, bien décapés et équipés d'un dispositif de connexion électrique
- Un pont salin contenant une solution ionique saturée de nitrate de potassium.

a) Faire un schéma annoté de la pile qu'il est possible de constituer à partir du matériel disponible.

b) Un ampèremètre en série avec un conducteur ohmique de résistance $R = 100 \text{ W}$ sont placés entre les bornes de la pile. Le conducteur ohmique est parcouru par un courant de très faible intensité dans le sens de l'argent vers le cuivre.

i) En déduire le sens de circulation des électrons.

ii) Interpréter alors le fonctionnement en écrivant les demi-équations aux électrodes.

iii) Le sens de la réaction spontanée est-il en accord avec celui déterminé dans la question 1) c) iii) ?

- iv) Quel rôle joue le pont salin ? Indiquer le mouvement des porteurs de charge dans le pont.

- c) On laisse fonctionner le système pendant une durée suffisamment longue pour que la pile ne débite plus.

- i) Construire le tableau d'avancement de la transformation.

- ii) Quel est le réactif limitant ?

- iii) Quelle est la concentration en ions Cu^{2+} en fin de réaction ?

- iv) Déterminer la quantité d'électricité qui a traversé la résistance depuis l'instant où la pile a commencé à débiter jusqu'à l'instant où la pile s'arrête de fonctionner.
Données : $1 F = 10^5 C \cdot mol^{-1}$; masse molaire du cuivre $M(Cu) = 60 g \cdot mol^{-1}$.

V.2.3 – Réactions acido-basiques :

- 1) L'étiquette d'un flacon contenant une solution S d'acide méthanoïque ($HCOOH$) est partiellement effacée. D'après ce que l'on peut lire, la concentration molaire C en soluté est : $C_1 = 7,3 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$ ou $C_2 = 7,3 \cdot 10^{-2} mol L^{-1}$.

La mesure du pH de cette solution à $25^\circ C$ donne $pH = 3,0$.

Données à $25^\circ C$: $pK_a (HCOOH/HCOO^-) = 3,8$ $pK_e = 14$

- a) Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau.

- b) La transformation entre l'acide méthanoïque et l'eau est-elle totale ? Justifier, avec rigueur, la réponse.

- c) Donner l'expression de la constante d'acidité du couple acide méthanoïque – ion méthanoate. Déterminer son expression en fonction du pH et de la concentration molaire C du soluté. En déduire la concentration molaire C du soluté.

2) On ajoute à la solution S quelques millilitres d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. La mesure du pH de la solution S' ainsi obtenue donne $\text{pH} = 5$ à 25°C .

- a) Indiquer, sans calcul, en utilisant- une échelle de pH, quelle est l'espèce du couple étudié qui prédomine dans la solution S' obtenue.

- b) Écrire l'équation de la réaction acido-basique qui a eu lieu lors de l'ajout de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à la solution S .

- c) Exprimer puis calculer la constante K de cette réaction. La transformation chimique entre l'acide méthanoïque et la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est-elle totale ? Justifier la réponse.

3) Pour déterminer la concentration molaire réelle de soluté de la solution S , on introduit, dans un bécher, un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S et quelques gouttes d'un indicateur coloré. On verse progressivement dans ce bécher, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire en soluté $C_B = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Le virage de l'indicateur coloré a lieu lorsqu'on a versé un volume $V_{B,eq} = 7,3 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

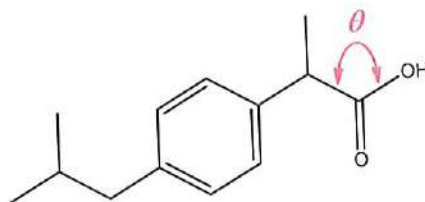
- a) Définir l'équivalence.

- b) En déduire la concentration molaire réelle C en soluté de la solution.

V.3 : Chimie organique

V.3.1 – Stéréochimie.

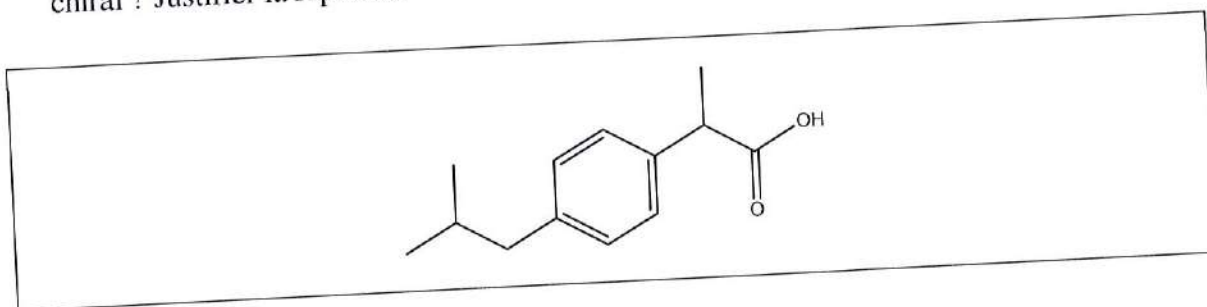
L'ibuprofène, représenté ci-dessous, est un anti-inflammatoire non stéroïdien indiqué dans le traitement de la fièvre ou de diverses douleurs (maux de tête, états grippaux...) :



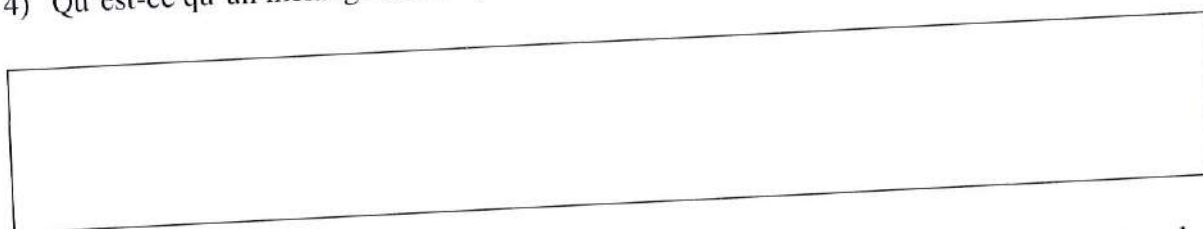
- 1) Donner la formule brute de l'ibuprofène.

- 2) Donner le type VSEPR de l'atome de carbone de la fonction COOH . En déduire la géométrie autour de l'atome de carbone et l'hybridation de cet atome. Quelle est la valeur VSEPR de l'angle θ ? L'angle réel sera-t-il plus ou moins grand ? Justifier la réponse.

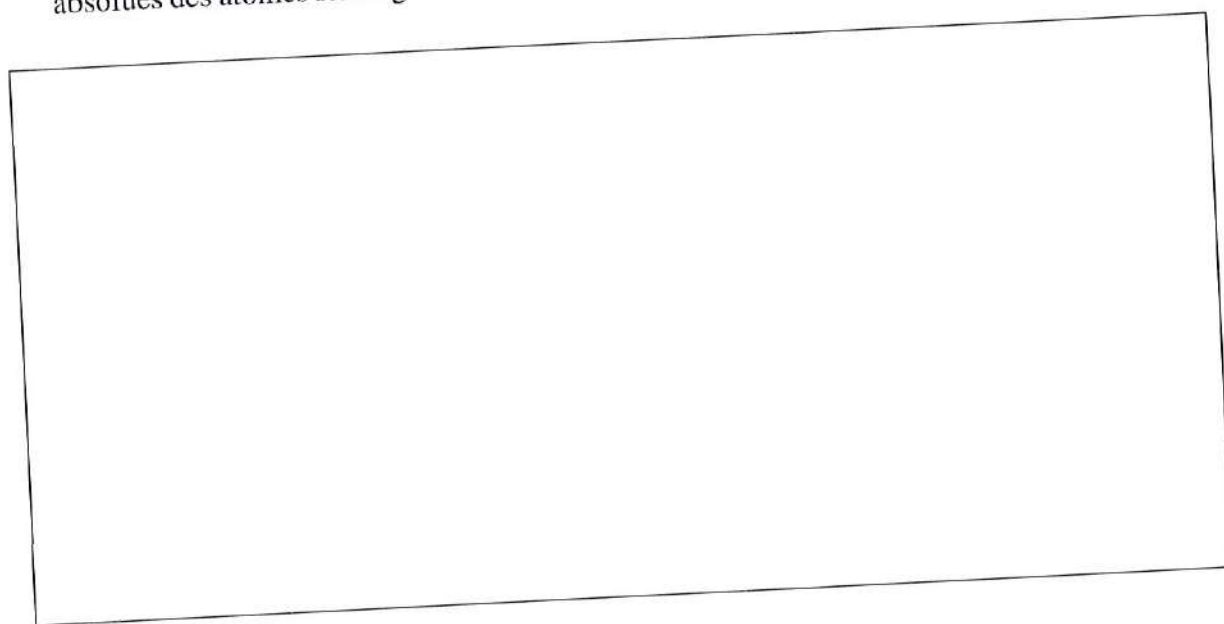
- 3) Identifier par une étoile (*) le carbone stéréogène de l'ibuprofène. L'ibuprofène est-il chiral ? Justifier la réponse.



- 4) Qu'est-ce qu'un mélange racémique ?

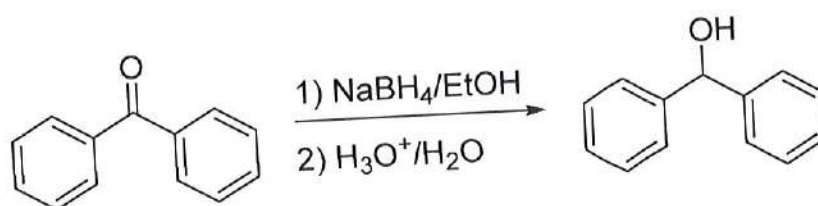


- 5) L'ibuprofène est commercialisé sous la forme d'un mélange racémique. Dessiner tous les composés de ce mélange selon la représentation de Cram. Préciser les configurations absolues des atomes stéréogènes en les justifiant à l'aide des règles de Cahn-Ingold-Prelog.



V.3.2 – Synthèse.

Soit la réaction suivante :



1) Nommer la fonction chimique principale du substrat et du produit.

2) Donner la structure développée de NaBH_4 .

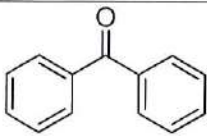
3) Donner le type de réaction chimique mis en œuvre.

4) Donner le mécanisme de la réaction en utilisant une écriture simplifiée de NaBH_4 par H^- .

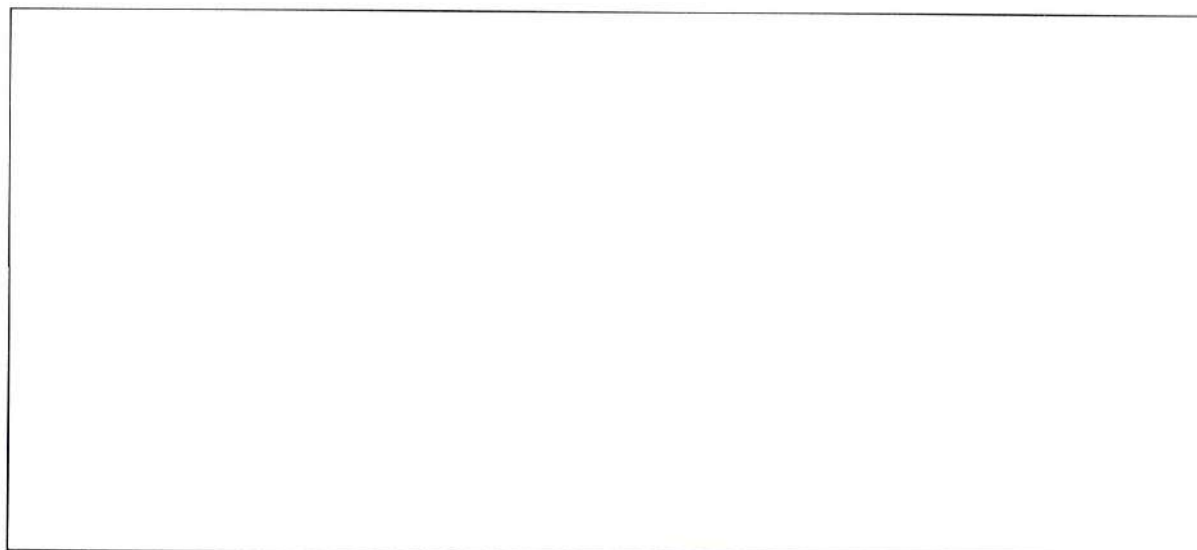
5) Peut-on utiliser de l'acétone comme solvant à la place de l'éthanol ?

6) La réaction est réalisée dans l'éthanol. Compléter le tableau d'engagement ci-dessous en sachant que la concentration molaire initiale en substrat est de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$:

Données : Masses molaires $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

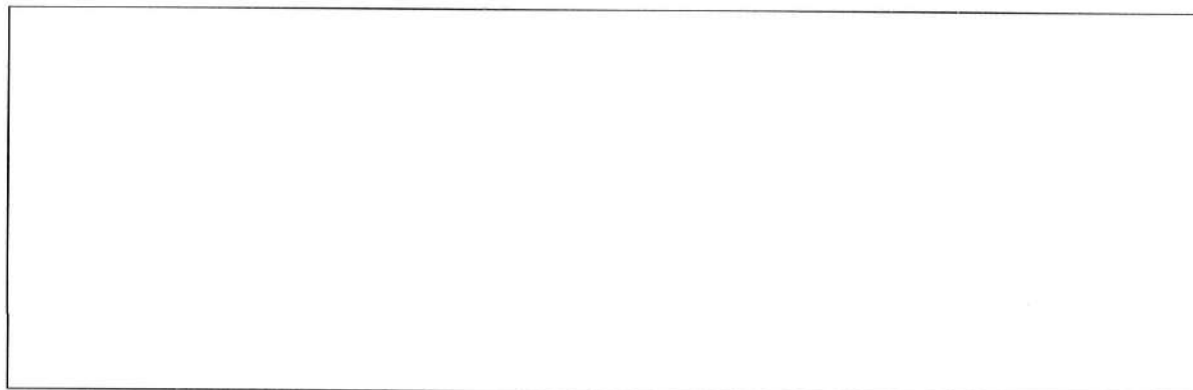
	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Nombre d'équivalents	n (mmol)	Masse (g)	Volume (mL)
		1			
NaBH ₄	38	2	32		
Éthanol					

- 7) La réaction est faite en utilisant un montage à reflux. Dessiner le montage nécessaire et nommer le matériel et la verrerie utilisés.



- 8) La réaction est suivie par Chromatographie sur Couche Mince (CCM) sur plaque de silice.

a) À l'aide d'un schéma descriptif, décrire la mise en œuvre de cette technique.

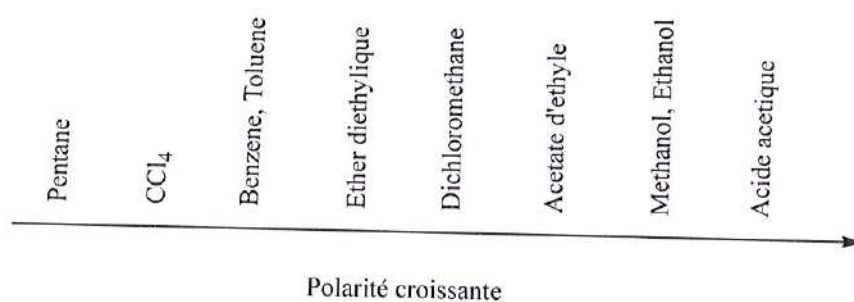


b) Sur quel(s) principe(s) repose(nt) cette technique ?

9) Une première plaque de CCM sur laquelle ont été déposés le substrat et le produit est représentée ci-dessous. Elle a été obtenue en utilisant comme éluant un mélange acétate d'éthyle/pentane 50/50.

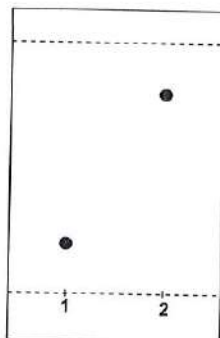


Donnée : échelle de polarité de différents solvants organiques



a) Cette plaque est-elle satisfaisante ? Justifier.

- b) Comment faut-il modifier le mélange de solvants de l'éluant pour obtenir la plaque de CCM représentée ci-dessous :



- c) Indiquer, en expliquant votre choix, quelle tâche correspond au substrat et quelle tâche correspond au produit. Calculer le rapport frontal dans le cas de la tache 2.

10) On souhaite déterminer le rendement de la réaction.

- a) Quelle est la masse théorique de produit attendue ?

b) Calculer le rendement si on obtient une masse de 2,50 g après purification ?

11) Le produit précipite lors de l'hydrolyse acide de la réaction.

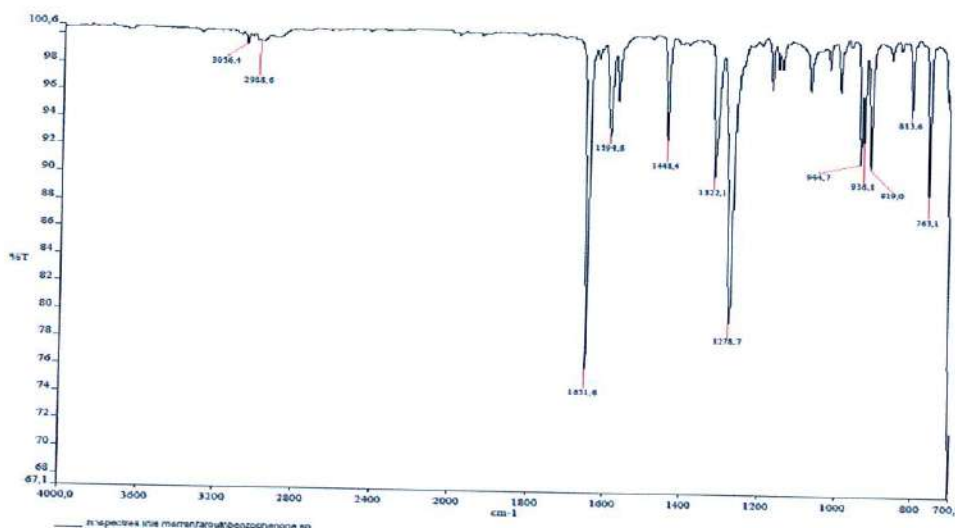
a) Quelle technique utilise-t-on pour récupérer le produit ?

b) Faire un schéma du montage utilisé et nommer le matériel et la verrerie utilisés ainsi que leurs rôles.

c) Quelle technique de purification de ce solide est ensuite envisageable ?

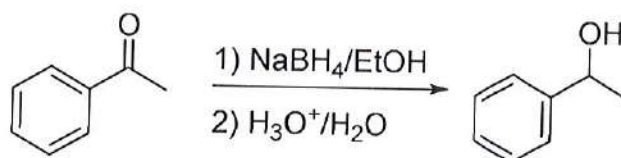
12) La caractérisation du produit peut se faire par spectroscopie infrarouge.

Le spectre IR du substrat est donné ci-dessous ainsi qu'une table des bandes caractéristiques (ANNEXE III)



Quelles sont les différences principales attendues dans le spectre IR du produit final par rapport à celui du réactif ?

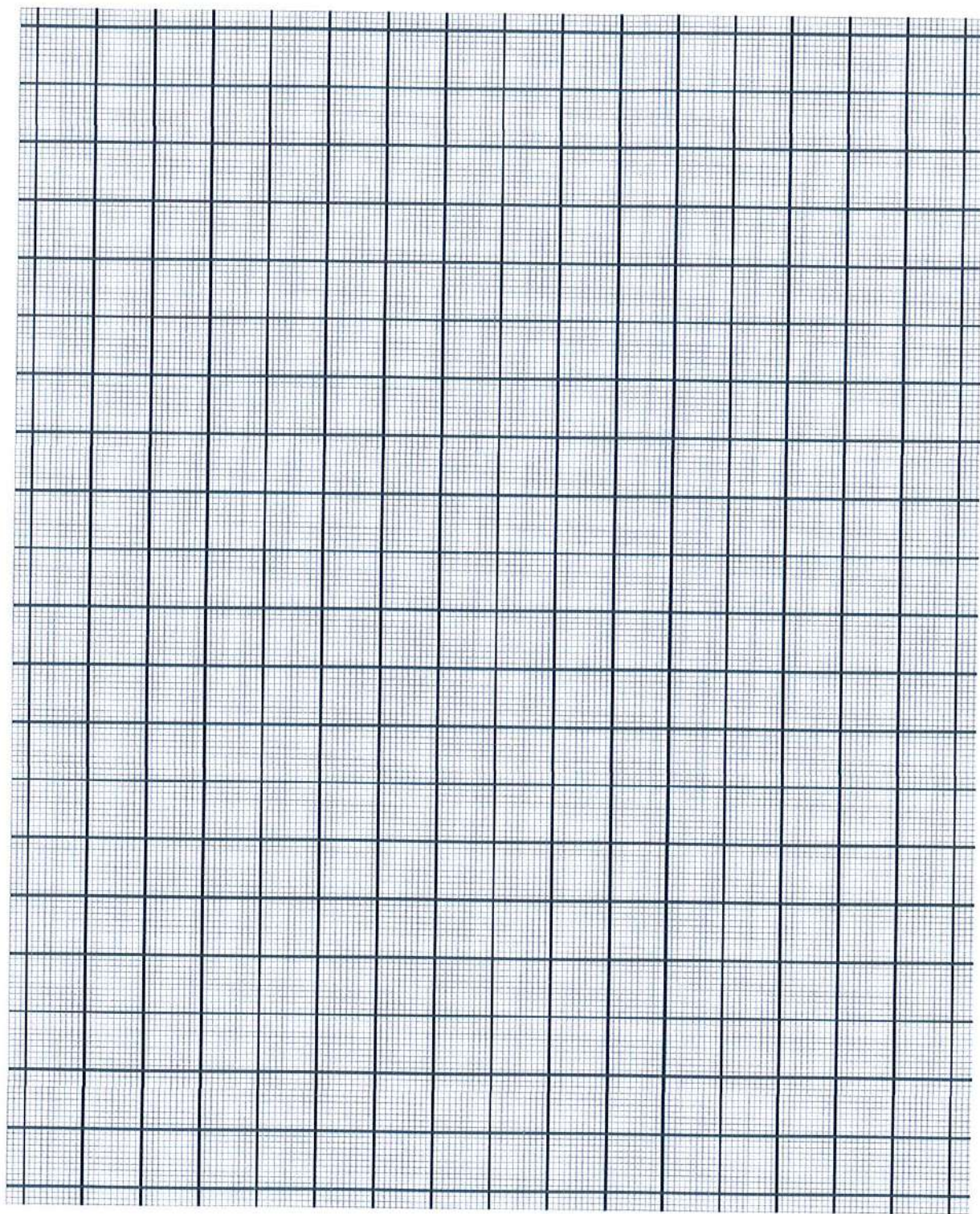
13) On réalise la réaction suivante :

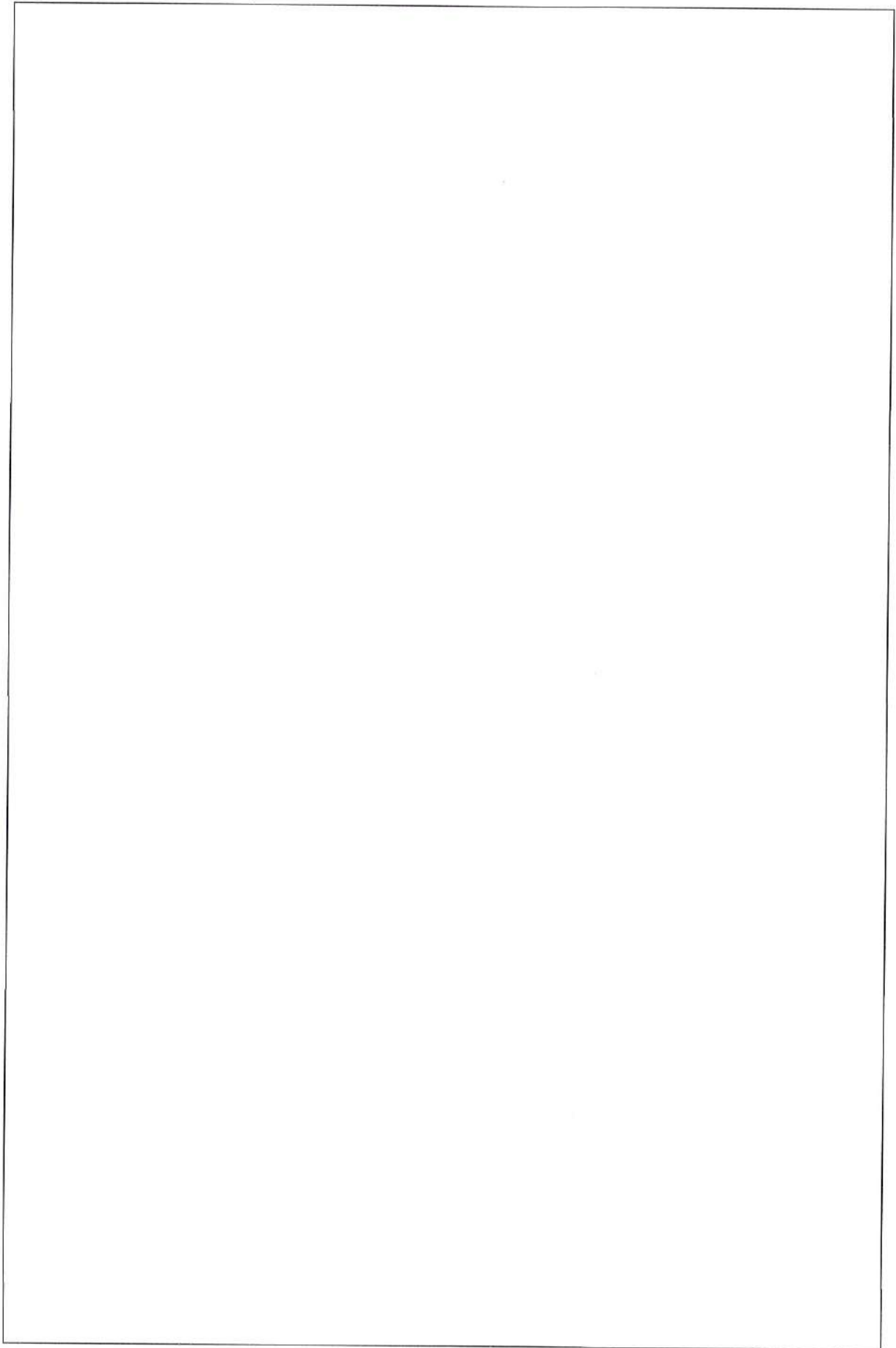


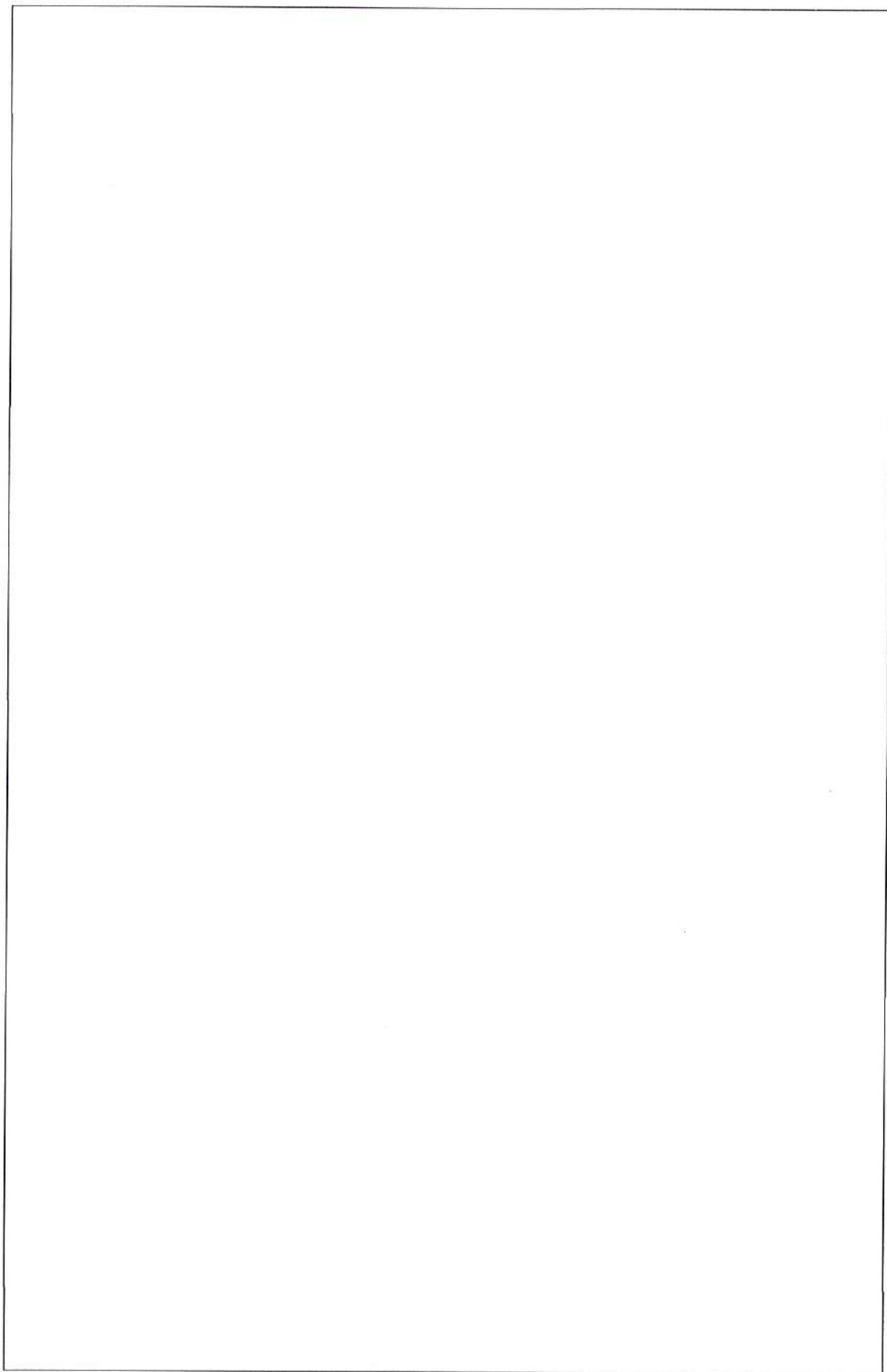
Cette réaction conduit à un mélange racémique.

En RMN ^1H , quelle est la multiplicité du signal pour les atomes d'hydrogène du groupement méthyle dans le substrat et dans le produit final ? Justifier.

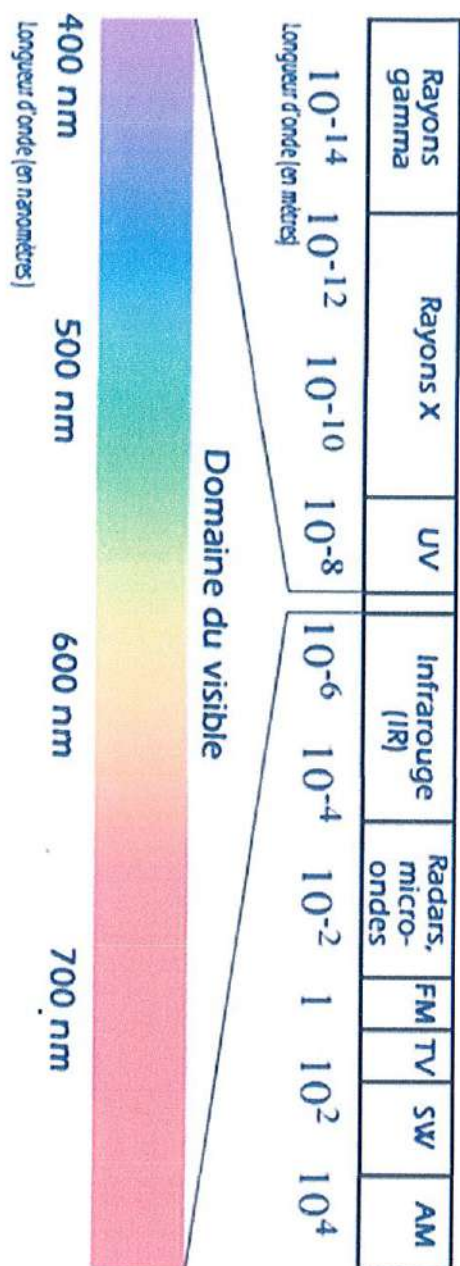
- 14) Contrairement à NaBH_4 certains donneurs d'hydrures sont sensibles à la présence d'eau. Donner deux précautions expérimentales pour se prémunir de la présence d'eau dans un montage.







ANNEXE I : Domaine du spectre électromagnétique



ANNEXE II : Classification périodique des éléments

Classification périodique des éléments

Alcalins																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1A ou 1	2A ou 2	3A ou 3	4A ou 4	5A ou 5	6A ou 6	7A ou 7	8	9	10	11A ou 11	12A ou 12	13A ou 13	14A ou 14	15A ou 15	16A ou 16	17A ou 17	18A ou 18
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H	He																
1,00794	4,002602																
Hydrogène	Hélium																
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca
6,941	9,012182	10,811	12,0107	14,00674	15,9994	18,99840	20,1797	22,989770	24,3050	26,981538	28,0855	30,973762	32,065	35,453	39,948	39,0983	40,078
Lithium	Béryllium	Bore	Carbone	Azote	Oxygène	Fluor	Neon	Sodium	Magnésium	Aluminium	Silicium	Phosphore	Soufre	Chlore	Argon	Potassium	Calcium
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton	Rubidium	Strontium
44,955910	47,867	50,9415	51,9961	54,938049	55,845	58,933200	58,6934	63,546	65,39	69,723	72,61	74,92160	78,96	79,904	83,80	85,4678	87,62
Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon	Césium	Baryum
88,90585	91,224	92,90638	95,94	[98]	101,07	102,90550	106,42	107,8682	112,411	114,818	118,710	121,760	127,60	126,90447	131,29	132,90545	137,327
Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton	Rubidium	Strontium
39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
Potassium	Calcium	Scandium	Titane	Vanadium	Chrome	Manganèse	Fer	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Sélénium	Brome	Krypton
39,0983	40,078	44,955910	47,867	50,9415	51,9961	54,938049	55,845	58,933200	58,6934	63,546	65,39	69,723	72,61	74,92160	78,96	79,904	83,80
Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdène	Technétium	Ruthénium	Rhodium	Palladium	Argent	Cadmium	Indium	Étain	Antimoine	Tellure	Iode	Xénon
85,4678	87,62	88,90585	91,224	92,90638	95,94	[98]	101,07	102,90550	106,42	107,8682	112,411	114,818	118,710	121,760	127,60	126,90447	131,29
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
132,90545	137,327	173,04	178,49	180,9479	183,84	186,207	186,207	186,207	186,207	186,207	200,59	204,3833	207,2	208,98038	[210]	[210]	[222]
Césium	Baryum	Lanthanides	Hélium	Tantale	Tungstène	Rhenium	Osmium	Iridium	Platine	Or	Mercury	Thallium	Plomb	Bismuth	Poivre	Asiole	Radium
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac-Lr	[261]	[262]	[266]	[264]	[266]	[268]	[269]	[272]	[277]	[287]	[285]	[286]	[289]	[291]	[293]
Francium	Radium	Actinides	Helium	Dubnium	Seaborgium	Boréum	Hassium	Mtérium	Darmstadtium	Röentgenium	Ununbium	Ununbium	Ununbium	Ununbium	Ununbium	Ununbium	Ununbium

Lanthanides (terres rares) et Actinides

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
138,9055	140,116	140,90765	144,24	[145]	150,36	151,964	157,25	158,92534	162,50	164,93032	167,26	168,93421	173,04	174,967
Lanthane	Cérium	Praseodyme	Néodyme	Prométhium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutèce
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
227,0278	232,0381	231,0369	238,029	237,0482	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[262]
Actinium	Thorium	Protactinium	Uranium	Néptunium	Plutonium	Ameérium	Curieum	Berkélium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Noëbium	Lavancium

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	Valence	3100-3500	m
imine			
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	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
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	Déformation	770-800	F et m ; 2 bandes
1,2,3		685-720	
1,2,4	Déformation	860-900	F et m ; 2 bandes
		800-860	
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