

<p style="text-align: center;">CADRE RESERVE A L'ANONYMAT</p>	<p style="text-align: center;">Nantes Université Concours externe d'accès au corps des techniciens de recherche et de formation BAP B – Technicien-ne en chimie et sciences physiques Session 2022 – EPREUVE D'ADMISSIBILITE – Mercredi 18 mai 2022</p> <p>NOM de naissance (en majuscules) : _____ Nom d'usage (en majuscules) : _____ Prénom : _____ Date de naissance : _____</p>
<p style="text-align: center;">NE RIEN INSCRIRE DANS CES CASES</p>	<p style="text-align: center;">Nantes Université Concours externe d'accès au corps des techniciens de recherche et de formation BAP B – Technicien-ne en chimie et sciences physiques Session 2022 – EPREUVE D'ADMISSIBILITE – Mercredi 18 mai 2022 Durée de l'épreuve : 3h – Coefficient : 3</p>

Lisez attentivement les instructions figurant page 2 du présent dossier avant de commencer à composer

Vous devez éteindre et ranger votre téléphone portable pendant toute la durée de l'épreuve.

Aucune sortie définitive ne sera autorisée avant 1 heure de composition et au-delà de 15 minutes avant la fin de l'épreuve

INSTRUCTIONS IMPORTANTES

Le présent dossier comporte 35 pages (dont 6 pages d'annexes) numérotées de la page 1 à la page 35. Assurez-vous que cet exemplaire soit complet. Dans le cas contraire, demandez un nouvel exemplaire au responsable de la salle.

Il vous est rappelé que votre identité ne doit figurer que dans la partie supérieure de la bande en-tête du sujet mis à votre disposition. Toute mention d'identité ou tout signe distinctif porté sur toute autre partie du sujet que vous remettrez en fin d'épreuve entraînera l'annulation de votre épreuve.

Consignes :

Ce dossier constitue le sujet de l'épreuve et le document sur lequel vous devez formuler vos réponses au recto des pages. Aucun document complémentaire ni verso des pages ne sera accepté ni corrigé.

Les feuilles de brouillon fournies par l'administration ne doivent pas être insérées dans le sujet et ne seront pas prises en compte dans la correction.

Seule l'utilisation d'un stylo de couleur bleue ou noire est autorisée. L'utilisation d'une autre couleur, du crayon à papier ou d'un surligneur est interdite.

Ce sujet ne doit pas être détaché/dégrafé.

Merci de prêter une attention particulière à l'orthographe, à la grammaire et à la syntaxe.

Matériel :

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout dictionnaire ou de tout matériel électronique (téléphone portable, montre connectée) est rigoureusement interdit.

L'usage d'une calculatrice type collègue est autorisé.

Vous devez éteindre et ranger votre téléphone portable pendant toute la durée de l'épreuve.

CONCOURS EXTERNE TECHNICIEN DE RECHERCHE ET DE FORMATION	Epreuve écrite d'admissibilité	Session 2022	Page 2/35
---	-----------------------------------	--------------	-----------

SOMMAIRE DE L'ÉPREUVE

Exercice 1 : Le chlore en chimie minérale

Exercice 2 : Le chlore en solution aqueuse

Exercice 3 : Les ions chlorures dans le milieu médical

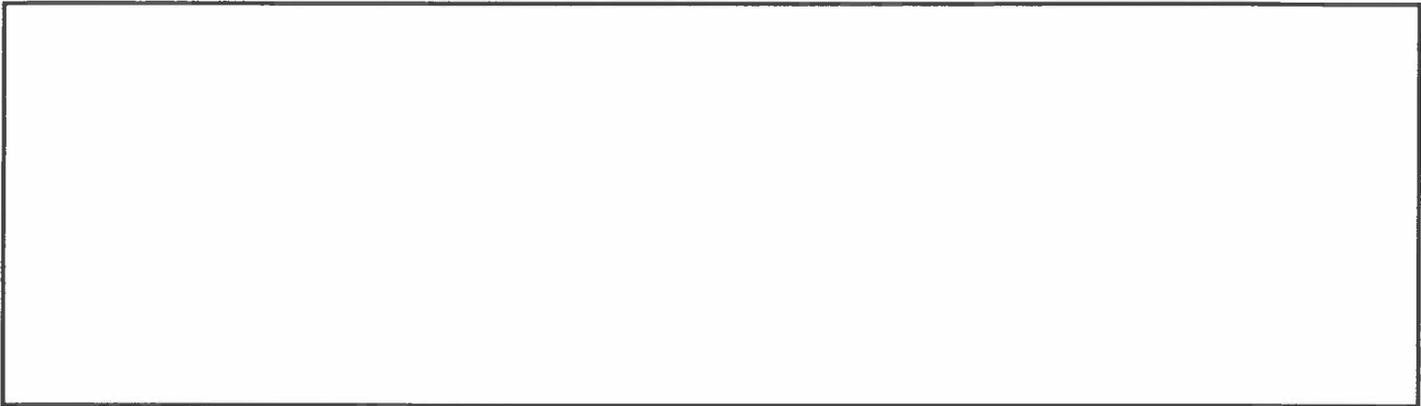
Exercice 4 : Vérification des données d'une étiquette d'une eau minérale

Exercice 5 : Synthèse d'un dérivé chloré

Exercice 6 : Analyse des produits lors de la synthèse du dérivé chloré

Exercice 7 : Synthèse d'un anti-inflammatoire

Exercice 8 : Comparaison d'acides



Exercice 1 : Le chlore en chimie minérale

A - L'élément chlore

1.1 Donner la configuration électronique du chlore. On précisera la règle utilisée pour établir la configuration électronique.

Donnée : $Z(\text{Cl}) = 17$

.....

1.2 En déduire sa position dans le tableau périodique (numéros de ligne et de colonne)

.....

.....

1.3 À quelle famille chimique appartient le chlore ?

.....

1.4 Combien d'électrons de valence possède le chlore ?

.....

B - Isotopes du chlore

Le chlore existe sous 24 formes isotopiques mais seules deux sont significativement présentes : $^{35}_{17}\text{Cl}$ et $^{37}_{17}\text{Cl}$.

2.1 Qu'appelle-t-on isotopes ?

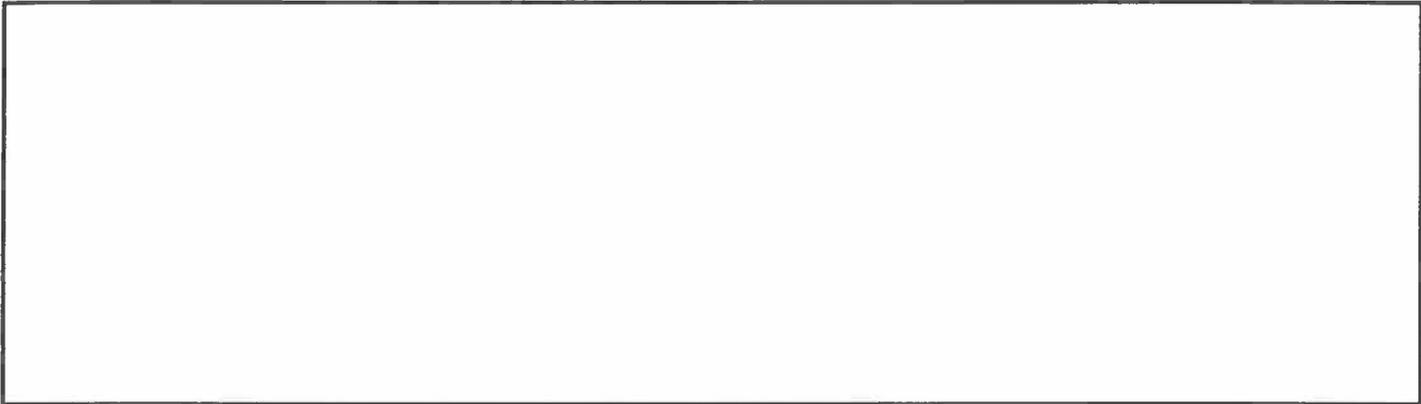
.....

.....

2.2 À quoi correspondent les chiffres 35 et 17 du premier isotope ?

.....

.....



2.3 Calculer le pourcentage (en nombre d'atomes) de chacun de ces deux isotopes dans le chlore naturel.

Données : masses molaires : chlore naturel : $35,5 \text{ g.mol}^{-1}$; chlore 35 : 35 g.mol^{-1} ; chlore 37 : 37 g.mol^{-1}

.....
.....
.....
.....

L'isotope 36 est radioactif et se désintègre principalement par désintégration β^- en formant des électrons.

2.4 Écrire l'équation de cette désintégration. On précise que l'élément fils formé est de l'argon.

.....

2.5 A partir de l'équation précédente, préciser la composition de l'atome d'argon.

.....

La demi-vie $t_{1/2}$ du chlore 36 est 301.10^3 ans : elle correspond au temps au bout duquel la moitié des noyaux initialement présents se sont désintégrés. Dans l'eau, l'élément chlore se présente principalement sous forme d'ions chlorures. À la surface, les échanges avec l'atmosphère rendent constante la teneur en chlore 36 ce qui n'est pas le cas des eaux souterraines.

On définit la constante radioactive λ tel que $\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}}$.

2.6 Dans quelle unité du Système International s'exprime la constante radioactive ?

.....

2.7 Calculer la valeur de la constante radioactive dans l'unité du Système International.

.....

On note $N(t)$ le nombre de noyaux de chlore 36 et N_0 le nombre initial de noyaux de chlore 36.

2.8 Donner la relation entre $N(t)$, N_0 et λ

.....

Dans un échantillon d'eau, on trouve différents sels minéraux (carbonates, chlorures, nitrates, sulfates, ...). Le nombre de noyaux de chlore 36 à la surface vaut $2,4 \cdot 10^8$ alors qu'il vaut $9,1 \cdot 10^7$ pour une eau souterraine.

2.9 Déterminer l'âge de l'eau souterraine.

.....

.....

.....

.....

.....

2.10 Pourrait-on utiliser le carbone 14 (demi-vie : $5,7 \cdot 10^3$ ans) pour dater cette eau ? On précise que le nombre de noyaux initial de carbone 14 est de l'ordre de 10^{10} pour cette technique. On justifiera la réponse.

.....

.....

.....

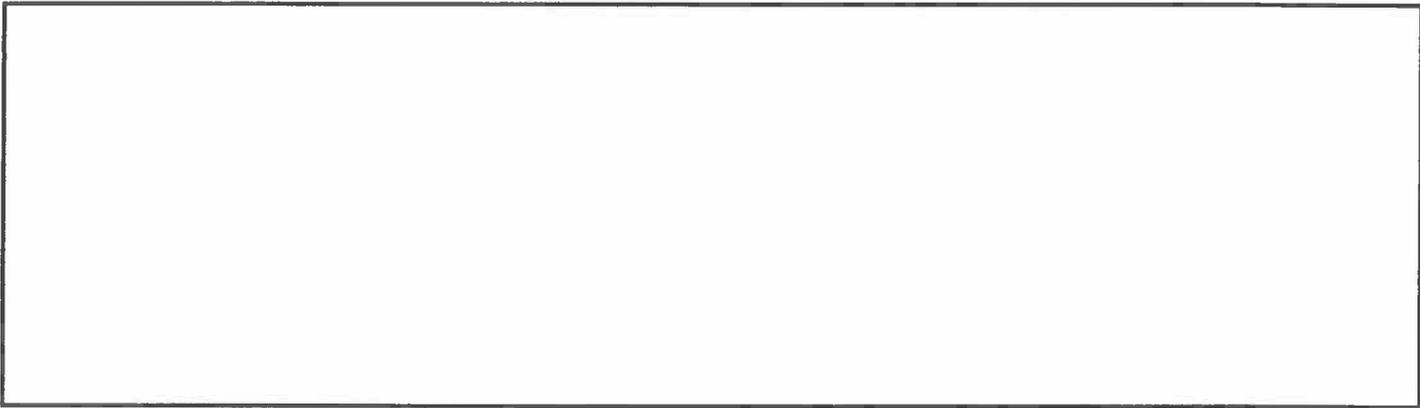
.....

Exercice 2 : Le chlore en solution aqueuse

A - Les ions du chlore

En solution, le chlore existe principalement sous forme d'ions chlorures Cl^- , d'ions hypochlorites ClO^- , d'ions chlorites ClO_2^- , d'ions chlorates ClO_3^- et d'ions perchlorates ClO_4^- . Pour ces espèces, une mesure en DRX donne les résultats suivants :

Ion	Longueur de liaison Cl-O (pm)	Angle de liaison O-Cl-O
Hypochlorite	210	-
Chlorite	156	111°
Chlorate	149	110°
Perchlorate	144	109°



1.1 Donner le nom et la puissance de 10 correspondants au sous-multiple du mètre utilisé dans le tableau de la page précédente.

.....

1.2 Donner la représentation de Lewis de l'ion chlorure.

.....

1.3 Que signifie le sigle DRX ?

.....

1.4 Donner le principe de cette méthode (vous pouvez vous appuyer sur un schéma).

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

1.5 Expérimentalement, on trouve que les liaisons Cl-O de l'ion chlorate ont toutes la même longueur : comment peut-on expliquer cette observation ?

.....
.....
.....
.....
.....



1.6 Selon la théorie VSEPR, quelle géométrie peut-on prévoir pour l'ion perchlorate ? On précise que l'élément central (chlore) est hypervalent dans cette configuration.

.....
.....
.....
.....
.....

On donne la longueur des liaisons calculées entre l'élément chlore et l'élément oxygène (en pm) pour différents types de liaisons : liaison simple : 167 ; liaison double : 144 ; liaison triple : 130.

1.7 Comment peut-on expliquer que les longueurs des liaisons Cl-O dans l'ion chlorate soient plus petites que dans l'ion chlorite ?

.....
.....
.....
.....
.....

B - Solubilité d'un sel de chlore

En présence d'ions argent Ag^+ , les ions chlorures forment un précipité ($AgCl$) faiblement soluble dans l'eau.

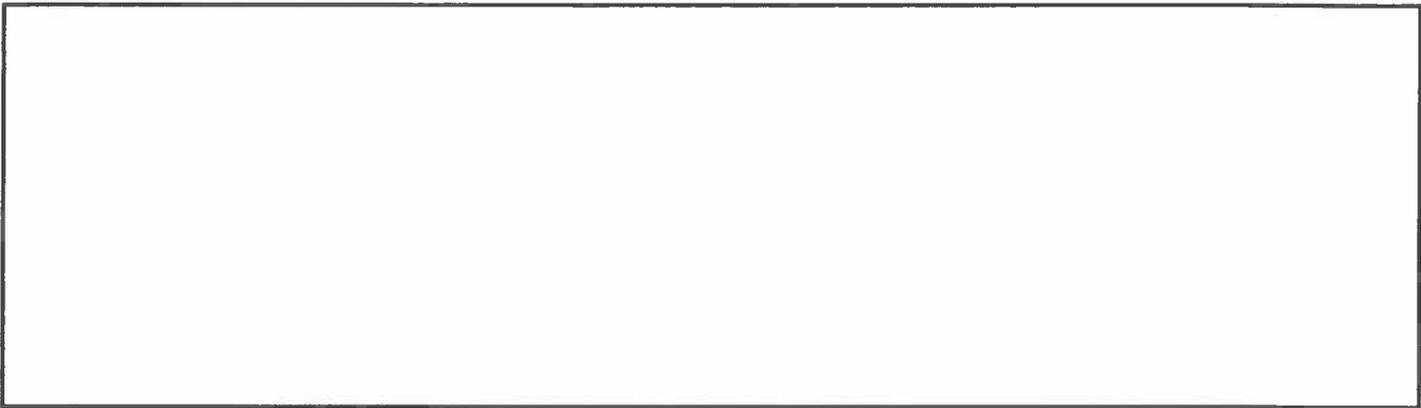
2.1 Donner le nom de la molécule $AgCl$.

.....

Un enseignant souhaite proposer la mesure de la solubilité du composé $AgCl$: on dissout ce solide dans de l'eau « pure » jusqu'à ce qu'une partie du solide ne se dissolve plus. Après filtration de la solution, on mesure la conductivité de la solution.

2.2 En pratique, au laboratoire, comment peut-on obtenir une eau « pure » ?

.....



2.3 On donne ci-après l'image de quelques sondes courantes au laboratoire : indiquer celle adaptée à une mesure de conductivité.



2.4 Avant de faire une mesure de conductivité, que doivent faire les étudiants ? On précisera le soluté utilisé généralement pour cette opération.

.....
.....
.....
.....

Une copie partielle de la documentation technique de l'appareil utilisé est disponible dans l'Annexe A. Les réponses aux 3 prochaines questions sont à rédiger en français.

2.5 En dehors de la conductivité d'une solution, que peut mesurer l'appareil ?

.....

2.6 Comment doit-on procéder pour éteindre l'appareil ?

.....
.....

2.7 Que doit-on faire en cas de message d'erreur « Err 5 » ?

.....
.....



2.8 Écrire l'équation de dissolution de AgCl dans l'eau.

.....

2.9 En déduire une relation entre les concentrations des ions $[Ag^+]_{eq}$ et $[Cl^-]_{eq}$ à l'équilibre.

.....

On montre que, dans ce cas, la conductivité σ de la solution s'écrit $\sigma = s^*(\lambda^{\circ}_{Cl^-} + \lambda^{\circ}_{Ag^+})$.

A partir de solutions saturées en AgCl, des étudiants ont obtenu les mesures suivantes (en $\mu S.m^{-1}$) : 183,8 ; 184,2 ; 183,7 ; 98,0 ; 18,41 ; 183,8 ; 184,0 ; 183,9.

2.10 Calculer la solubilité s de AgCl, en $mol.L^{-1}$ puis en $g.L^{-1}$, à partir des mesures des étudiants.

Données :
 Conductivité molaires ioniques ($mS.m^2.mol^{-1}$) : $Ag^+ : 6,19$ $Cl^- : 7,63$
 Masses molaires ($g.mol^{-1}$) : $Ag : 107,9$ $Cl : 35,5$

.....
.....
.....

2.11 Calculer le produit de solubilité de AgCl défini par $K_s = [Ag^+]_{eq}[Cl^-]_{eq}$ et la valeur de $pK_s = -\log(K_s)$.

.....
.....

Pour la préparation d'un TP, on a besoin d'une solution de nitrate d'argent de concentration en quantité de matière $C_{Ag} = 1,0.10^{-2} mol.L^{-1}$.

2.12 Sachant que la concentration en ions chlorures dans l'eau du robinet est de l'ordre de $1 mg.L^{-1}$, serait-il judicieux de préparer la solution de nitrate d'argent avec de l'eau du robinet ?

.....
.....
.....
.....

Exercice 3 : Les ions chlorures dans le milieu médical

L'eau de Javel est une solution équimolaire d'ions chlorures et d'ions hypochlorites. Industriellement, on la prépare par réaction entre le dichlore et une solution contenant des ions Na^+ et HO^- .

A - Préparation du dichlore

Industriellement, le dichlore est préparé par électrolyse d'une saumure c'est à dire une solution concentrée de chlorure de sodium. L'équation d'électrolyse : $2\text{Cl}^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) = \text{Cl}_2 (\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^- (\text{aq})$.

1.1 Donner la représentation de Lewis de la molécule de dichlore.

.....
.....

1.2 Parmi les termes suivants, lequel correspond à la transformation précédente (entourer la réponse) :

Addition Substitution Oxydoréduction Acidobasique Catalyse

1.3 Comment appelle-t-on l'électrode où se déroule la préparation du dichlore ?

.....

1.4 Proposer des tests simples pour montrer qu'il se forme bien sur les électrodes :

Du dihydrogène :

Des ions hydroxydes :

1.5 Pour chaque couple, écrire le potentiel de Nernst correspondant.

On prendra $\frac{RT}{F} \ln(10) = 0,06V$

* Couple $\text{Cl}_2(\text{g}) / \text{Cl}^- (\text{aq})$:

.....
.....

* Couple $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) / \text{H}_2 (\text{g})$:

.....
.....

1.6 Industriellement, on insère une membrane cationique entre les deux pôles de l'électrolyseur : quel est son rôle ?

.....
.....
.....

B - Préparation d'une eau de Javel au laboratoire

L'eau de Javel est préparée par réaction entre le dichlore et une solution contenant des ions HO⁻. Un enseignant souhaite proposer la synthèse d'une eau de Javel au laboratoire puis de quantifier la concentration de la solution obtenue. Pour cela, on fait l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium dans laquelle les deux électrodes (en graphite) ne sont pas séparées par une membrane : le dichlore formé à une électrode réagit avec les ions hydroxyde pour former un mélange équimolaire d'ions chlorures et d'ions hypochlorites selon la réaction $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

2.1 À quel élément chimique correspond le graphite ?

.....

Sur le cahier de TP laissé par l'enseignant, on note « Régler le générateur de manière à obtenir un courant électrique d'intensité $I=0,5$ A. Laisser l'électrolyse se dérouler pendant $\Delta t=30$ minutes ».

2.2 Avec quel appareil peut-on vérifier que l'intensité du courant électrique est correcte ?

.....

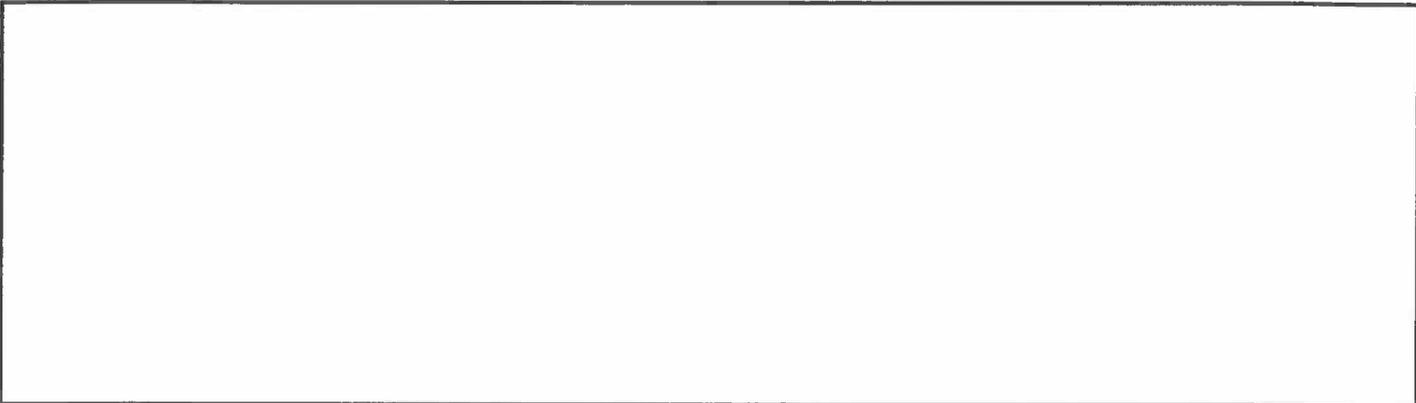
2.3 Calculer la charge électrique Q échangée au cours de l'électrolyse.

.....
.....

2.4 En déduire la quantité de matière d'électrons échangée.

Donnée : constante de Faraday $F=96500$ C.mol⁻¹

.....
.....



2.5 Vérifier, en justifiant, que la concentration théorique en ions hypochlorites à la fin de la réaction vaut $C_{\text{formé}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donnée : volume de solution dans l'électrolyseur : 200 mL

.....
.....
.....
.....

Dans les CNTP, la solubilité du dichlore est de $14,6 \text{ g.L}^{-1}$.

2.6 On suppose ici que tout le dichlore se forme avant de réagir pour former les ions chlorures et hypochlorites. Existe-t-il un risque de dégagement de dichlore dans l'air si la réaction a lieu dans les CNTP ?

Donnée : masse molaire (g.mol^{-1}) Cl : 35,5

.....
.....
.....
.....
.....

2.7 Que signifie le sigle CNTP ? On précisera les valeurs numériques des paramètres physiques de ces conditions.

.....
.....

C - Dosage de l'eau de Javel préparée

Pour comparer à la concentration théorique (question 2.5), on met en place un dosage par iodométrie. Un excès d'ions iodures I^- est ajouté à une quantité connue de solution d'eau de Javel préparée : les ions hypochlorites réagissent pour former du diiode qui sera titré par une solution contenant des ions thiosulfates de concentration $C_{\text{thiosulfate}} = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Une partie du protocole expérimental est le suivant : « on prélève un volume $V_{\text{Javel}} = 10,0 \text{ mL}$ que l'on place dans un bécher contenant un volume $V_{\text{iodure}} = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium. On rajoute enfin un volume $V_{\text{acide}} = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'acide acétique à 3 mol.L^{-1} ».



3.1 Préciser, pour chaque solution, la verrerie adaptée :

V_{javel} :

V_{iodure} :

V_{acide} :

3.2 Écrire les 2 demi-équations électronique puis l'équation de la 1^{ère} réaction.

Données : Couples mis en jeu : $\text{ClO}^- (\text{aq}) / \text{Cl}^- (\text{aq})$ et $\text{I}_2 (\text{aq}) / \text{I}^- (\text{aq})$

.....
.....
.....

3.3 Pourquoi rajoute-t-on de l'acide acétique ?

.....
.....
.....

3.4 Comment appelle-t-on l'opération qui consiste à préparer la solution de concentration 3 mol.L^{-1} à partir d'une solution plus concentrée ?

.....

3.5 Écrire la demi-équation électroniques correspondant au couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

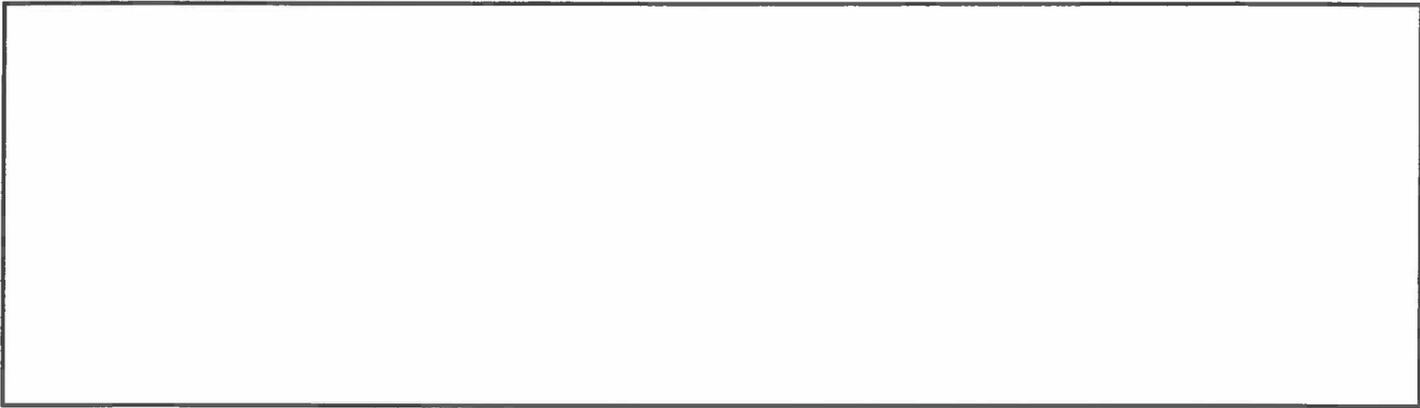
.....

3.6 En déduire l'équation de support du titrage.

.....

3.7 Lors de ce dosage, on ajoute parfois de l'empois d'amidon : quel est l'intérêt de cet ajout ?

.....
.....



On doit verser $V_{eq}=18,35$ mL pour observer un changement de couleur.

3.8 Quelle verrerie a-t-on utilisé pour obtenir ce volume ?

.....

3.9 En déduire la concentration en ions hypochlorites dans l'eau de Javel préparée.

Donnée : concentration de la solution de thiosulfate de sodium $C_{thiosulfate}=2,50.10^{-2}$ mol.L⁻¹

.....
.....
.....
.....
.....

On définit le degré chlorométrique comme étant le volume de dichlore produit par 1L d'eau de Javel à 0°C selon la réaction $Cl^{-} (aq) + ClO^{-} (aq) + 2H^{+} (aq) = Cl_2 (g) + H_2O (l)$.

3.10 En partant de la concentration indiquée à la question 2.5, calculer le volume de dichlore que pourrait dégager la solution d'eau de Javel préparée (si on ajoute suffisamment d'acide).

Données : volume molaire à 0°C $V_m=22,4$ L.mol⁻¹ ; volume d'eau de Javel préparée : 200 mL

.....
.....
.....
.....
.....

3.11 Quel est le degré chlorométrique de la solution préparée ?

.....
.....
.....
.....

Exercice 4 : Vérification des données d'une étiquette d'une eau minérale

Sur une étiquette d'une eau minérale, on peut lire « Cl⁻ : 322 mg.L⁻¹ ». On souhaite vérifier cette information par un titrage de cette eau à l'aide d'une solution de nitrate d'argent.

A - Préparation et étalonnage d'une solution de nitrate d'argent

Pour deux fournisseurs, on trouve les références suivantes :

ARGENT NITRATE_100G_ / 141459.1608	SC007.100G	76,00 € TTC
ARGENT NITRATE_250G_ / 141459.1609	SC007.250G	189,00 € TTC
ARGENT NITRATE_25G_ / 141459.1606	SC007.25G	21,90 € TTC
ARGENT NITRATE_50G_ / 141459.50G	SC007.50G	39,00 € TTC

Fournisseur A (prix TTC)

10 g	20 113 10	10,66 €
20 g	20 113 20	17,00 €
50 g	20 113 50	38,40 €

Fournisseur B (prix HT)

1.1 On estime les besoins annuels en nitrate d'argent à 300 g : quel fournisseur choisirez-vous ?

.....

.....

.....

1.2 Indiquer la référence du produit à commander ainsi que le montant TTC de la commande. On précise que ces fournisseurs imposent des frais de port de 10€ HT si le montant de la commande est inférieur à 200€ HT.

.....

.....

.....

.....

Pour étalonner au laboratoire la solution de nitrate d'argent de concentration $C_{ag}=1,00.10^{-2}$ mol.L⁻¹, on utilise du chlorure de magnésium. Vous préparez un volume $V_S=100,0$ mL d'une solution (S) par dissolution d'une masse m_{MgCl_2} de chlorure de magnésium hexahydraté.

1.3 Écrire l'équation de dissolution du chlorure de magnésium dans l'eau.

.....

1.4 Décrire en quelques lignes le protocole de préparation de la solution (S).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

1.5 On dose un volume de solution étalon (S) $V_{\text{prelevement}} = 10,0 \text{ mL}$. On souhaite un volume équivalent de la solution de nitrate d'argent de l'ordre de 15 mL : en déduire une estimation de la masse m_{MgCl_2} de chlorure de magnésium hexahydraté à peser pour la préparation de la solution (S).

Données : masses molaires (g.mol^{-1}) : H : 1,0 ; O : 16,0 ; Mg : 24,3 ; Cl : 35,5

.....

.....

.....

.....

.....

Pour repérer l'équivalence, deux indicateurs colorés sont possibles : le dichromate de potassium ou la fluorescéine. Une partie de l'étiquette de chacune des solutions est donnée en Annexe B.

1.6 Donner la signification des pictogrammes apparaissant sur ces étiquettes.



1.7 Quel indicateur coloré adopterez-vous pour ce titrage ? Justifier brièvement.

.....
.....
.....

B - Préparation du TP

L'enseignant responsable vous informe que 3 séries de 24 étudiants travaillant en binômes feront le TP.

2.1 Pour un binôme, dresser la liste du matériel nécessaire pour mener à bien ce titrage.

.....
.....
.....
.....

2.2 Evaluer, en le justifiant, le volume total à préparer en nitrate d'argent.

.....
.....
.....

2.3 Quelle masse de nitrate d'argent devrez-vous peser pour préparer la solution précédente ?

Données : masses molaires (g.mol^{-1}) Cl : 35,5 Ag : 107,9

.....
.....

En préparation, le titrage d'un volume $V_{\text{eau}}=20,0$ mL de l'eau étudiée vous donne un volume équivalent $V_{\text{eq}}=18,05$ mL versé de la solution de concentration $C_{\text{argent}}=(1,00 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.4 En déduire la concentration en quantité de matière en ions chlorures dans l'eau étudiée.

.....
.....

2.5 Est-ce en accord avec l'étiquette ? On justifiera à l'aide d'un calcul d'écart relatif.

.....

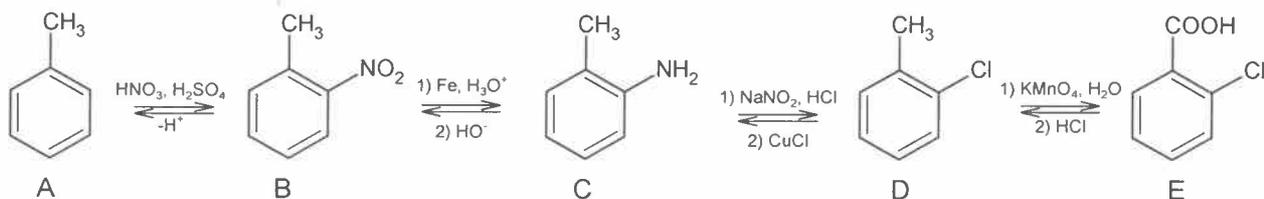
.....

.....

.....

Exercice 5 : Synthèse d'un dérivé chloré

Une voie de synthèse possible de l'acide chlorobenzoïque (E) est donné ci-dessous :



1.1 Donner le nom systématique du méthylbenzène (A).

.....

Au cours de la première étape, le composé B formé est minoritaire.

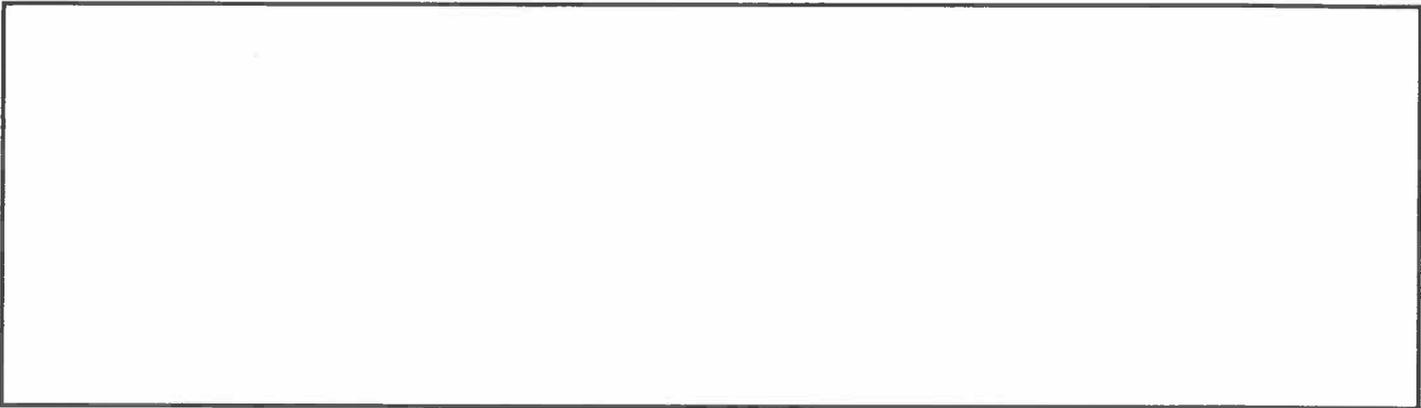
1.2 Quelle espèce majoritaire B' est formée majoritairement au cours de cette étape ?

.....

Le spectre RMN de la méthylaniline (C) est donnée dans l'Annexe C.

1.3 Que signifie « ppm » en abscisse ?

.....



Le spectre a été obtenu en dissolvant la méthylaniline (C) dans du CDCl_3 .

1.4 À quel élément chimique correspond la lettre D dans ce solvant ?

.....

1.5 Pourquoi n'utilise-t-on pas directement du trichlorométhane CHCl_3 ?

.....
.....
.....
.....

1.6 À quelle grandeur physique correspond l'information « 399,65 MHz » ?

.....

1.7 Sur le « vrai » spectre apparaît un pic à 0 ppm. À quelle espèce est dû ce pic ?

.....

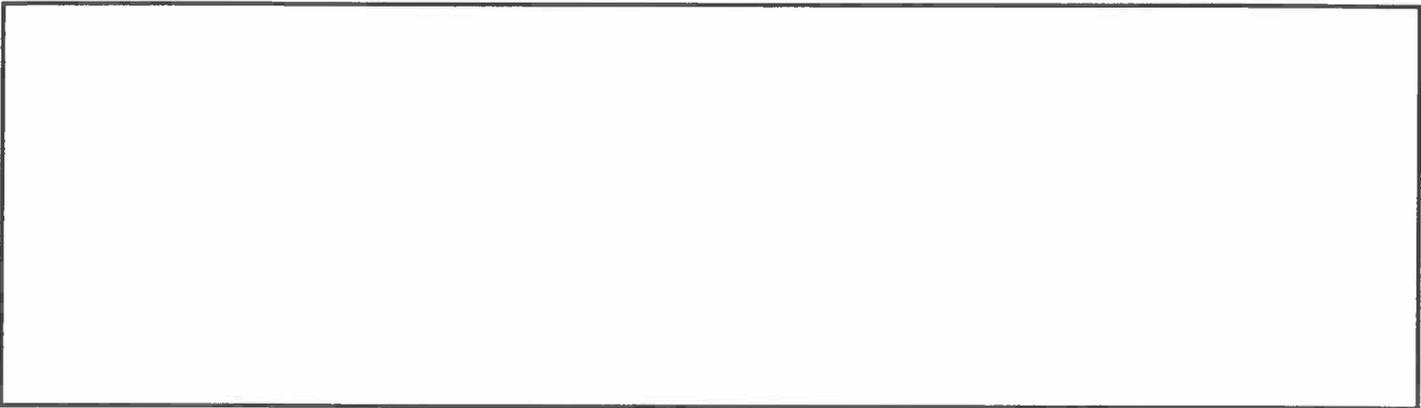
1.8 Compléter le tableau suivant (on pourra s'aider de la table simplifiée en **Annexe D**) :

δ (ppm)	Multiplicité	Nombre de voisins	Courbe d'intégration attendue	Groupement associé
2,1				
3,5				
6,5 à 7	Multiplet	Multiple		

La transformation C \rightarrow D met en jeu un sel diazonium, stable à 0°C. Au cours de la réaction, il se dégage un gaz, présent majoritairement dans l'atmosphère terrestre.

1.9 Comment procédez-vous pour obtenir une telle température ?

.....
.....



1.10 Donner le nom, la formule du gaz formé ainsi que la proportion de ce gaz dans l'atmosphère.

.....
.....

1.11 Quel type de réaction est mise en jeu dans l'étape D → E ?

.....

Exercice 6 : Analyse des produits lors de la synthèse du dérivé chloré

Dans un premier temps, on fait passer le mélange obtenu à la suite de l'étape D → E de l'exercice précédent dans un spectroscope infrarouge : le spectre obtenu est donné en **Annexe E**.

1.1 Quelles sont les grandeurs du spectre et leurs unités associées :

En abscisse :

En ordonnée :

1.2 En exploitant au-moins 3 raies de ce spectre (on donne une table simplifiée en **Annexe F**), justifier que le spectre peut correspondre à l'acide 2-chlorobenzoïque.

.....
.....
.....
.....

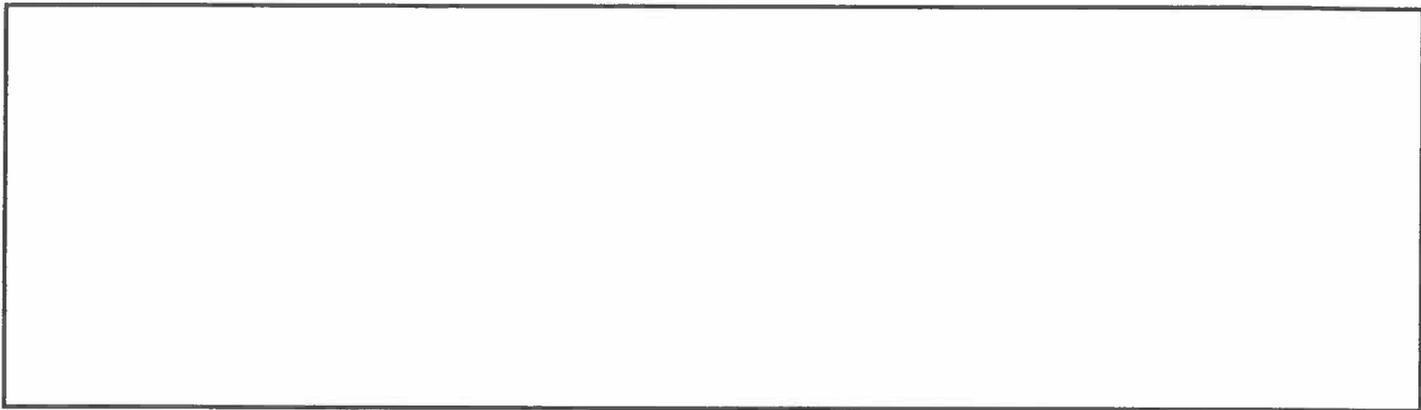
Dans un second temps, on fait passer le mélange dans une colonne HPLC en phase inverse.

1.3 Préciser la signification du sigle HPLC.

.....

1.4 L'éluion a lieu en mode isocratique : que signifie ce terme ?

.....
.....



1.5 Il n'est pas rare d'utiliser un dégazeur de solvants : quel est son intérêt ?

.....
.....
.....

1.6 Proposer deux solvants compatibles avec une chromatographie en phase inverse.

.....
.....

1.7 Des deux espèces D et E, laquelle est la plus polaire ? On justifiera brièvement.

.....
.....

1.8 En déduire l'ordre d'apparition de ces deux espèces sur le détecteur.

.....
.....
.....

1.9 Dans la liste ci-dessous, entourer les détecteurs qui peuvent être utilisés en HPLC

Multiplicateur d'électrons Conductimètre Spectre UV-visible Catharomètre FID

L'HPLC est couplée avec un spectromètre de masse comme détecteur. On donne en **Annexe G** le spectre obtenu à l'issue de l'étape D→E de l'exercice précédent témoignant de la présence de l'acide 2-chlorobenzoïque comme produit de la réaction.

1.10 Quelle grandeur est en abscisse de ce spectre ?

.....

1.11 À quelle valeur d'abscisse trouve-t-on le pic de base ?

.....

1.12 Le pic moléculaire est à l'abscisse 156 : que nous apprend cette valeur sur la molécule ?

1.13 Expliquer rapidement pourquoi on observe des pics d'abondance non négligeable à $M+1 = 157$ et $M+2 = 158$.

Exercice 7 : Synthèse d'un anti-inflammatoire

La synthèse du diclofénac se poursuit avec les étapes présentées dans l'Annexe H.

1.1 À quelle classe d'alcool correspond le composé H ?

En réalité, avant la formation du composé H, on obtient le composé H' dont une notation simplifiée peut être $R-CH_2-O^-$. On passe de H' à H par ajout d'une solution diluée d'acide sulfurique de concentration voisine de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ tel qu'indiqué dans la 2^{ème} étape de la transformation $G \rightarrow H$.

On dispose d'une solution concentrée d'acide sulfurique dont on donne un extrait des caractéristiques physico-chimiques :



Danger Acide sulfurique 96 %

Formule: H_2SO_4

Poids moléculaire: 98,08 g/mol

Point d'ébullition: $\sim 335 \text{ }^\circ\text{C}$ (1013 hPa)

Point de fusion: $10 \text{ }^\circ\text{C}$

Densité: $1,83 \text{ g/cm}^3$

Température de stockage: Température ambiante

Numéro MDL: MFCD00064589

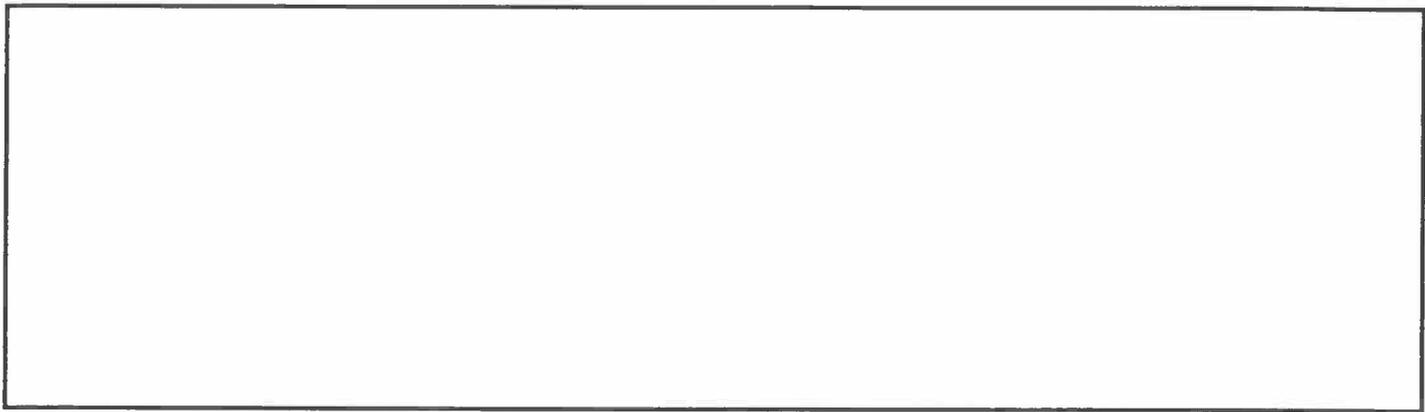
Numéro CAS: 7664-93-9

EINECS: 231-639-5

UN: 1830

ADR: 8,II

Indice Merck: 14,08974



1.2 Calculer la concentration de cette solution concentrée.

Donnée : masse volumique de l'eau ($g.dm^{-3}$) : 1000

.....
.....
.....
.....
.....

1.3 Pour manipuler correctement cette solution, on doit utiliser des EPI : que signifie ce terme ?

.....

1.4 Indiquer 3 EPI à utiliser lors de la manipulation de cet acide.

.....

1.5 Rédiger un protocole, à destination d'un contractuel qui vous aide au laboratoire, permettant de préparer 500 mL d'une solution d'acide sulfurique à $0,1 mol.L^{-1}$ (on précisera notamment le volume de solution concentrée à prélever).

.....
.....
.....
.....
.....
.....

Au niveau du point d'ébullition, il est noté « 1013 hPa ».

1.6 Quelle est la raison de cet ajout ?

.....

1.7 Préciser la grandeur physique correspondante et le nom de l'unité dans le système international.

.....

1.8 Indiquer deux autres unités couramment employées pour cette grandeur physique (sans utiliser de multiples ou de sous-multiples), avec le facteur de conversion.

.....
.....

1.9 Quelle espèce, formée lors de l'étape H → I, est captée par la pyridine ? Écrire l'ion pyridinium formé.

.....

1.10 Quelle fonction chimique est créée lors du passage I → J ?

.....

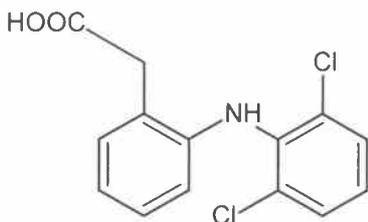
1.11 Donner le nom officiel et systématique du réactif utilisé dans la 1^{ère} étape de la transformation J → diclofénac ?

.....

1.12 Donner la formule brute du diclofénac.

.....

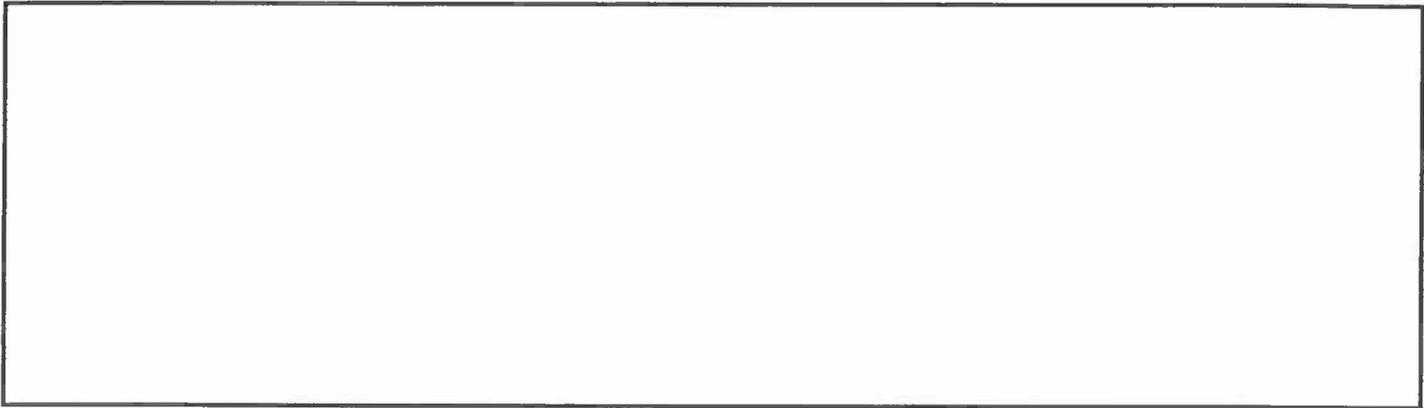
1.13 Entourer sur la molécule de diclofénac les 2 fonctions chimiques présentes en les nommant.



.....

1.14 Des différents produits chimiques intervenant au cours de la synthèse, indiquer dans quel bidon de récupération vous les placeriez en fin de réaction. On dispose des bidons suivants : acides minéraux, acides organiques, bases minérales, bases organiques, sels de métaux lourds, oxydants, bidons spécifiques, évier.

HNO₃ concentré :



KMnO₄ en solution :

NaOH concentrée :

Pyridine :

Fer solide :

Cyanure de sodium solide :

Exercice 8 : Comparaison d'acides

On dispose de 4 acides : acide éthanoïque, acide monochloroacétique, acide trichloroacétique et acide 2-chloropropanoïque.

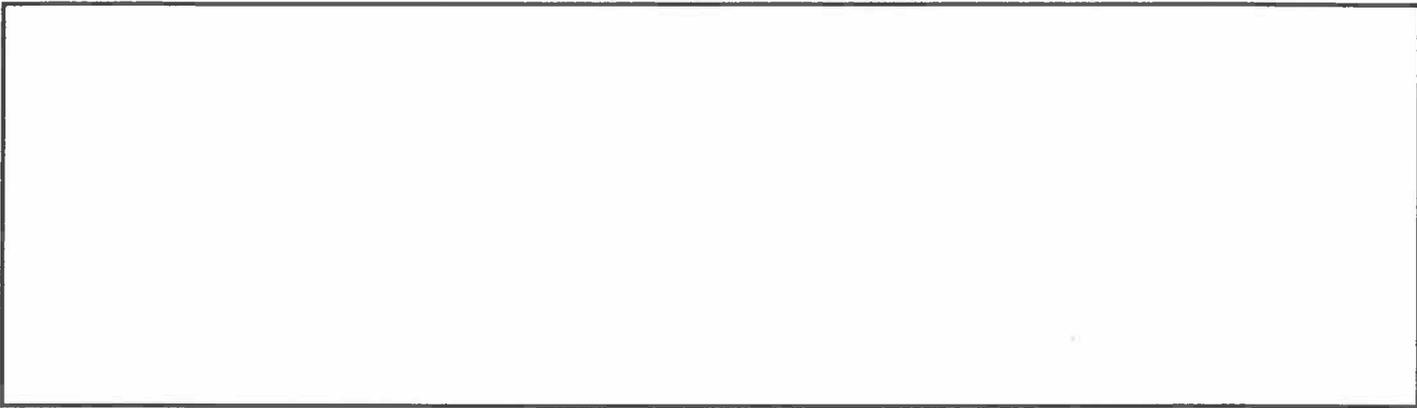
1.1 Représenter la formule semi-développée de ces 4 molécules.

1.2 Lequel de ces acides peut exister sous 2 formes énantiomériques ? Justifier la réponse.

.....
.....
.....

1.3 Représenter l'énantiomère R de l'acide précédent en rappelant les règles pour obtenir cette configuration.

.....



1.4 Pour obtenir des informations sur la dangerosité de ces produits, quel document devez-vous consulter ?

.....
.....

1.5 Dans ce document, on retrouve quelques sigles : donner leur signification.

VLE :

CMR :

DL50 :

1.6 Dans la partie « identification des dangers » du document, on trouve des phrases H et des phrases P : à quoi correspondent ces termes ?

.....
.....
.....

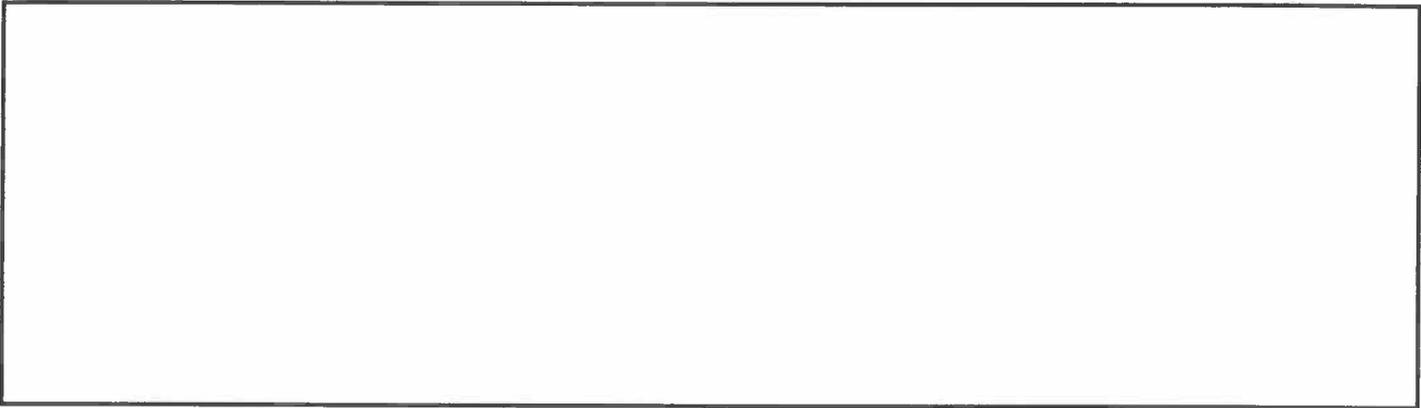
1.7 En dehors des informations citées dans les questions précédentes, citer 4 autres informations que l'on retrouve dans ce document.

.....
.....
.....
.....

On donne les pKa de ces 4 acides : 4,8 (acide éthanoïque) ; 2,9 (acide monochloroacétique) ; 0,65 (acide trichloroacétique) ; 2,8 (acide 2-chloropropanoïque).

1.8 On prépare une solution de même concentration de chacun de ces quatre acides : pour quelle espèce le pH sera-t-il le plus grand ?

.....
.....
.....
.....



1.9 Pour quelle raison le pKa de l'acide 2-chloropropanoïque est-il plus petit que celui de l'acide monochloroacétique ?

.....
.....
.....
.....
.....

On dispose d'une solution d'acide trichloroacétique à la concentration apportée $C_0=10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Son pH vaut 2,02.

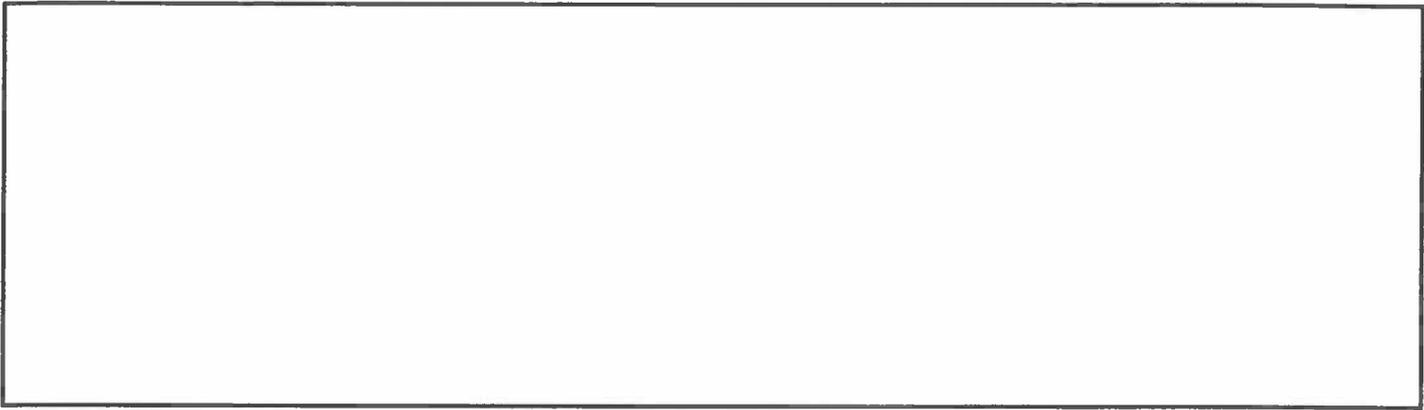
1.10 L'acide trichloroacétique peut-il être considéré comme un acide fort ?

.....
.....
.....
.....

Pour les besoins d'un TP, on doit préparer un volume $V=1,0 \text{ L}$ d'une solution d'acide éthanoïque à la concentration $C_{\text{acide}}=5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

1.11 Calculer le pH de la solution obtenue (on pourra utiliser une formule simplifiée du pH en justifiant à posteriori les hypothèses)

.....
.....
.....
.....
.....
.....



1.12 Pour contrôler le pH de la solution, comment procéderiez-vous ? On demande un rapide protocole avec le détail du matériel utilisé (notamment les électrodes utilisées).

.....
.....
.....
.....
.....
.....

1.13 À la solution, on ajoute sans variation de volume $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol d'une base forte. Quel sera le pH de la solution obtenue ?

.....
.....
.....
.....
.....

1.14 Comment appelle-t-on le type de solution obtenue ?

.....

1.15 Donner les trois caractéristiques d'une telle solution.

.....
.....
.....
.....

--- FIN DU SUJET ---

Annexe A - Copie de la documentation de l'appareil utilisé

1 Introduction

Thank you for purchasing this high quality METTLER TOLEDO laboratory meter. With the new FiveEasy™ and FiveEasyPlus™ bench line instruments for pH and conductivity measurement, we wish to simplify your measuring process and your workflows.

FiveEasy™ and FiveEasy Plus™ are much more than just a series of bench meters with an excellent price/performance ratio. The meters offer a number of user-friendly features, including:

- **Optimized ease of use**
simple menus for quick and easy operation
- **Small footprint**
while boasting a large display, the instrument requires little benchtop space
- **Flexibility**
a number of useful accessories are available to further simplify your lab (e.g. printers, sensors, buffers and solutions)

	Key	Naming	Press and release (measurement mode)	Press and hold for 1 second (measurement mode)	Press and release (other mode)
1		On / Off / Exit	• Switch meter on	• Switch meter off	• Back to measurement screen
2		Store / Recall	• Store current reading to memory	• Recall memory data	• Increase value during setting • Scroll up through the memory
3		Read / Endpoint format	• Start or endpoint measurement	• Set auto endpoint on / off	• Confirm setting
4		Mode / Setup	• Change measurement mode (pH / mV)	• Enter set up mode	• Decrease value during setting • Scroll down through the memory
5		Calibration	• Start calibration	• Recall calibration data	

6.3 Error messages

Error	Description	Resolution
Err 1	Memory access error	Reset to factory settings
Err 2	Self-diagnosis failed	Repeat the self-diagnosis procedure and make sure that you finish pressing all five keys within two minutes.
Err 3	Measured values out of range	Make sure that the electrode wetting cap has been removed and the electrode is properly connected and placed in the sample solution. If no electrode is connected, put the shorting plug on the socket.
Err 4	Calibration buffer temperature out of range (5 to 40 °C)	Keep the temperature within the range for calibration (5 to 40 °C).
Err 5	Offset out of range	Make sure you have the correct buffer and that it is fresh. Disconnect, clean and/or replace the electrode.
Err 6	Slope out of range	Make sure you have the correct buffer and that it is fresh. Disconnect, clean and/or replace the electrode.
Err 7	Meter cannot recognize the buffer (Wrong buffer)	Make sure you have the correct buffer and that it is fresh. Disconnect, clean and/or replace the electrode.
Err 8	Memory is full	Clear the memory
Err 9	Measurement data cannot be stored twice	---

Annexe B - Copie partielle des étiquettes des indicateurs colorés possibles B-1 : Solution de dichromate de potassium

Pictogrammes de danger



Mention d'avertissement: Danger

Mentions de danger	
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.
H340	Peut induire des anomalies génétiques.
H350	Peut provoquer le cancer.
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Conseils de prudence	
P201	Se procurer les instructions avant utilisation.
P280	Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage.
P273	Éviter le rejet dans l'environnement.
P302+P352	EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: Laver abondamment à l'eau/...
P308+P313	EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée: consulter un médecin.

B-2 : Solution de fluorescéine

2.1 Classification de la substance ou du mélange

Cette substance n'est pas classée comme dangereuse selon la législation de l'Union Européenne.

2.2 Éléments d'étiquetage

Étiquetage (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008)

N'est pas une substance ni un mélange dangereux conformément au règlement (CE) No. 1272/2008.

2.3 Autres dangers

Aucun(e) à notre connaissance.

CONCOURS EXTERNE TECHNICIEN DE RECHERCHE ET DE FORMATION	Epreuve écrite d'admissibilité	Session 2022	Page 31/35
---	-----------------------------------	--------------	------------

Annexe C - Spectre RMN de la méthylaniline

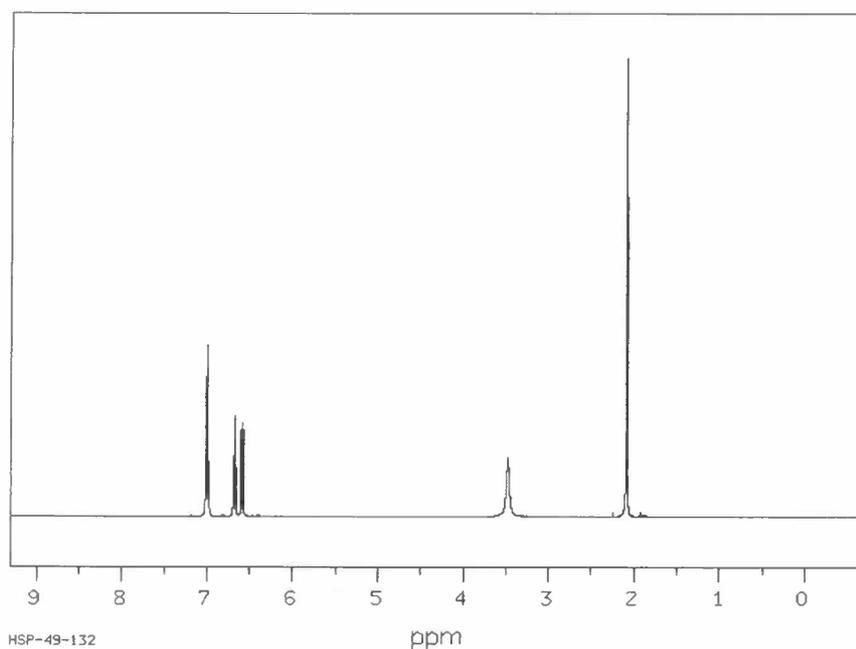
SDBS-¹H NMR SDBS No. 1454HSP-49-132

399.65 MHz

C₇H₉N

0.05 ml : 0.5 ml CDCl₃

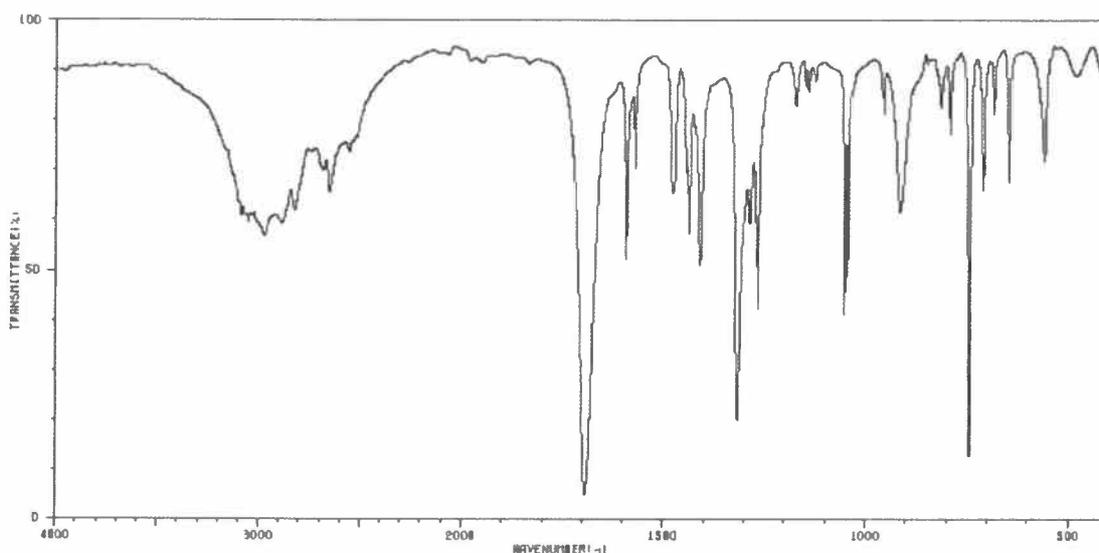
o-toluidine



Annexe D - Table simplifiée de RMN 1H

R-CH ₃	0,1 – 1,3
R-CH ₂ -R	1,2 – 1,4
Ar-CH ₃	2,1 – 2,7
Ar-H	6,5 - 8,0
R-O-H	0,5 – 5,0
R-CO-H	9,0 – 10,0
R-CO-O-H	11,0 – 12,0
R-NH ₂	0,5 – 4,0
Ar-NH ₂	3,0 – 5,0

Annexe E - Spectre IR de l'acide 2-chlorobenzoïque

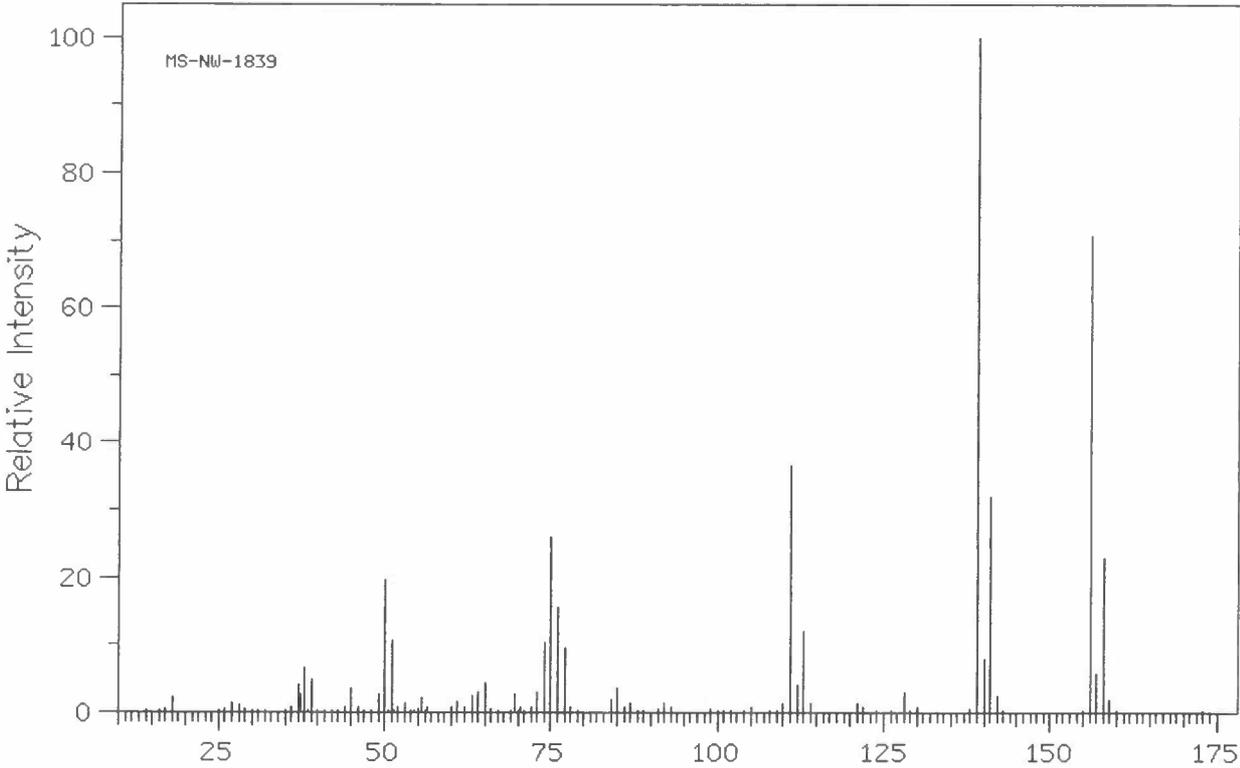


Annexe F - Table simplifiée de spectroscopie IR

Liaison	σ (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3580 - 3670	F; large
O-H alcool lié	3200 - 3400	F
C _{tri} -H	3000 - 3100	m
C _{tri} -H aromatique	3030 - 3080	m
C _{tétra} -H	2800 - 3000	F
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	F à m; large
C=O ester	1700 - 1740	F
C=O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	F
C=O acide	1680 - 1710	F
C=C	1625 - 1685	m
C=C aromatique	1450 - 1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
C _{sp3} -H	1415 - 1470	F
C-O	1050 - 1450	F
C-Cl	700 - 800	F
C-I	500 - 600	



Annexe G - Spectre de masse obtenu à l'issue de l'étape D→E



Annexe H - Étapes de la synthèse du diclofénac

