

UNIVERSITE DU MAINE

Concours externe d'assistant ingénieur de Recherche et de Formation

BAP B : Sciences chimiques Sciences des matériaux

Emploi-type : assistant ingénieur en techniques d'analyse chimique

SESSION 2016

Epreuve écrite d'admissibilité

Durée de l'épreuve : 3 heures – coefficient 4

Date de l'épreuve : Jeudi 2 juin à 15h00 à l'Université du Maine et
Jeudi 2 juin à 9h00 à l'Université des Antilles

Nom de famille :

Nom d'usage :

Prénom :

Date de naissance :

RESERVE A L'ANONYMAT	NE RIEN	INSCRIRE DANS CES CASES
----------------------	---------	-------------------------

RESERVE A L'ANONYMAT	NE RIEN	INSCRIRE DANS CES CASES
----------------------	---------	-------------------------

UNIVERSITE DU MAINE

Concours externe de recherche et de formation

ASSISTANT INGENIEUR EN TECHNIQUES D'ANALYSE CHIMIQUE

B.A.P. B – SESSION 2016

EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE

Jeudi 2 juin à 15h00 à l'Université du Maine et
Jeudi 2 juin à 9h00 à l'Université des Antilles

Durée : 3 heures – Coefficient : 4

Le sujet comporte 31 pages (en comptant les 2 pages de présentation) numérotées de 1 à 31. Assurez-vous que cet exemplaire soit complet avant de commencer. Le cas échéant, demandez un autre exemplaire au surveillant.

Instructions importantes

- Les réponses aux questions doivent être portées directement sur le sujet aux emplacements prévus à cet effet. Si vous avez besoin de plus d'espace vous pouvez répondre au verso en référant le numéro de la question.
- Complétez les feuilles à l'encre bleue ou noire en soignant la présentation,
- Les différentes parties du sujet (3) sont indépendantes et peuvent être traitées dans l'ordre souhaité,
- L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé,
- Le téléphone portable doit être éteint pendant toute la durée de l'épreuve.

AUCUN DOCUMENT N'EST AUTORISE.

Attention : vous inscrirez votre nom uniquement sur la première page du document mis à votre disposition (1/31). Toute mention d'identité ou tout signe distinctif porté sur les autres pages du sujet (2/31) conduira à l'annulation de votre épreuve.

PARTIE 1 CHIMIE ANALYTIQUE (100 Points)

Exercice 1 : QCM

Cocher la bonne réponse pour chacune des questions suivantes:

- 1) Une solution contenant 8 produits dans le pentane est analysée en chromatographie gazeuse (gaz vecteur dihydrogène, détecteur FID). Combien de pics sont attendus si tous les produits sont bien séparés?
 - 7
 - 8
 - 9
 - 10

- 2) Que signifie injecteur "split-splitless" utilisé en chromatographie gazeuse?
 - injecteur avec ou non gradient de température
 - injecteur avec ou non division d'entrée de l'échantillon
 - injecteur avec ou non variateur de pression
 - injecteur avec ou non balayage de gaz vecteur

- 3) En chromatographie en phase gazeuse, deux pics d'élution voisins sont considérés comme bien séparés lorsque leur résolution est:
 - supérieure à 1,5
 - supérieure à 1
 - inférieure à 1,5
 - inférieure à 1

- 4) En chromatographie en phase gazeuse, quel paramètre faut-il faire varier pour tracer la courbe de Van Deemter?
 - le ratio de split
 - la température du détecteur
 - la pression du gaz vecteur
 - le volume d'injection

- 5) En chromatographie liquide, que signifie « travailler en mode isocratique » ?
 - travailler à température constante.
 - travailler à débit constant.
 - travailler à composition de la phase mobile constante au cours de l'élution.
 - travailler à composition variable de la phase mobile au cours de l'élution.

- 6) Parmi les détecteurs proposés, lequel est le plus utilisé en chromatographie en phase liquide ?
 - le catharomètre
 - le détecteur UV-Visible
 - le détecteur à capture d'électrons
 - le détecteur à ionisation de flamme

- 7) En chromatographie liquide, l'échantillon liquide est souvent introduit grâce à une boucle d'injection. Sur quelle position doit être cette boucle lorsque l'échantillon est introduit avec la seringue?
- load
 - inject
 - start
- 8) En HPLC, un technicien travaille sur une colonne RP 18 avec une phase mobile eau/méthanol. De quel type de chromatographie s'agit-il ?
- chromatographie en phase normale
 - chromatographie en phase inversée
 - chromatographie en phase chirale
 - chromatographie en phase neutre
- 9) En chromatographie liquide à phase inversée, nous séparons deux solutés A et B tels que A est plus polaire que B. Laquelle des quatre propositions suivantes est vraie ?
- A est plus soluble dans l'éluant que B, il élue après B.
 - A est moins soluble dans l'éluant que B, il élue avant B.
 - A est moins soluble dans l'éluant que B, il élue après B.
 - A est plus soluble dans l'éluant que B, il élue avant B.
- 10) La spectroscopie infra-rouge permet:
- D'identifier la présence de certains types de liaisons
 - D'identifier la nature de toutes les liaisons d'une molécule
 - De connaître le nombre d'atomes de carbone présents dans une molécule
 - De déterminer la composition atomique d'un échantillon
- 11) L'abscisse d'un spectre infra-rouge est généralement le nombre d'onde. Il correspond à :
- c/λ (avec c la célérité et λ la longueur d'onde)
 - λ/c (avec c la célérité et λ la longueur d'onde)
 - $1/\lambda$ (avec λ la longueur d'onde)
 - $1/c$ (avec c la célérité)
- 12) En RMN, quelle étape permet de passer du signal FID à un spectre ayant pour abscisse le déplacement chimique?
- la transformée de Fourier
 - le pointé des pics
 - l'intégration
 - la mesure des constantes de couplage
- 13) Pourquoi utilise-t-on souvent des solvants deutérés en RMN du proton?
- pour pouvoir intégrer le signal
 - pour ne pas observer les protons du solvant
 - pour pouvoir mesurer plus facilement les constantes de couplage
 - pour déterminer le déplacement chimique du deutérium

14) En RMN du proton, le tétraméthylsilane (TMS):

- sert de solvant pour les composés organiques
- sert de référence pour l'intégration des massifs
- sert à calculer les constantes de couplage
- sert de référence pour régler le spectre RMN à 0 ppm

15) Que mesure un spectrophotomètre UV-visible?

- L'intensité lumineuse transmise par la solution
- L'intensité lumineuse réfléchie par la solution
- Un temps de rétention
- L'aire sous un pic d'élution

16) Sur quelle loi l'analyse quantitative en colorimétrie repose-t-elle ?

- La loi de Nernst
- La loi de Beer-Lambert
- La loi de répartition de Maxwell-Boltzmann
- La loi de Debye-Hückel

17) Que mesure-t-on en spectroscopie d'émission de flamme ?

- Une émission de photon
- Une absorption de photon
- Un temps de rétention
- Un volume de rétention

18) Parmi les éléments suivants, lequel peut être dosé par spectrophotométrie d'émission de flamme?

- Le sodium
- le plomb
- le cuivre
- le zinc

19) En absorption atomique, l'ajout de chlorure de strontium et d'acide chlorhydrique aux solutions étalons et à doser a pour but:

- de colorer la flamme en orange pour être dans le domaine du visible
- d'éviter des interactions chimiques
- d'introduire un étalon interne
- d'empêcher les atomes de passer à un état excité

20) En absorption atomique, la longueur d'onde de détection à laquelle est placé le monochromateur est choisie en fonction:

- de la lampe à cathode creuse utilisée
- de la concentration de l'élément à doser
- de la nature de l'élément à doser
- du mélange gazeux qui alimente le brûleur

- 21) En émission atomique, les atomes peuvent être excités et généralement ionisés grâce à :
- un faisceau de photons
 - une flamme air/acétylène
 - un plasma de gaz
 - une flamme air/propane
- 22) Les températures atteintes en émission atomique sont :
- identiques à celles atteintes en émission de flamme
 - très supérieures à celles atteintes en émission de flamme
 - très inférieures à celles atteintes en émission de flamme
 - très proches de celles atteintes en émission de flamme
- 23) Selon quel facteur la séparation s'effectue-t-elle en chromatographie d'exclusion stérique?
- la taille des espèces à séparer
 - la concentration des espèces à séparer
 - la polarité des espèces à séparer
 - la volatilité des espèces à séparer
- 24) En chromatographie d'exclusion stérique, les premières molécules à être éluées sont toujours :
- celles qui possèdent le plus petit volume hydrodynamique
 - celles qui sont le plus adsorbées sur la phase stationnaire
 - celles qui possèdent le plus grand volume hydrodynamique
 - celles qui possèdent le moins d'atomes de carbone
- 25) En chromatographie ionique, le suppresseur d'ions permet :
- D'atténuer le signal de tous les ions pour ne pas saturer le détecteur
 - De supprimer les ions présents dans l'éluant pour qu'ils ne soient pas détectés
 - De supprimer le signal de l'eau
- 26) En chromatographie ionique, quel type de détecteur est le plus couramment employé ?
- Un détecteur IR
 - Un conductimètre
 - Un détecteur à ionisation de flamme
 - Un réfractomètre
- 27) On prélève 20 mL d'une solution de concentration initiale $C_0 = 0.25 \text{ mol.L}^{-1}$ que l'on met dans une fiole jaugée de 50 mL. On effectue ensuite une seconde dilution en prélevant 2 mL de solution diluée que l'on met dans une fiole jaugée de 100 mL. Quelle est la concentration finale de la solution diluée?
- $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 - $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
 - $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 - $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

28) En fluorimétrie, la longueur d'onde du maximum d'émission est :

- Egale à la longueur d'onde d'excitation
- Plus grande que la longueur d'onde d'excitation
- Plus petite que la longueur d'onde d'excitation

29) Sous quel angle d'observation, par rapport au rayonnement incident, la lumière émise est-elle détectée en fluorimétrie?

- 45°
- 180°
- 90°
- 360°

30) Quelle grandeur est en abscisse d'un spectre de masse?

On note: m = masse, C = concentration, z = charge, I = intensité, n = quantité de matière

- m/z
- m/C
- m/n
- m/I

31) Que signifie le sigle GC-MS ?

- Gas Concentration – Mass Spectrometry
- Gas Chromatography-Mass Spectrometry
- Gel Chromatography – Molecular Spectrometry
- Gas Concentration – Molecular Spectrometry

32) Citer dans l'ordre les 4 parties principales que comporte un spectromètre de masse:

- Source d'ions / Analyseur / Détecteur / Traitement du signal
- Analyseur / Détecteur / Source d'ions / Traitement du signal
- Détecteur / Source d'ions / Analyseur / Traitement du signal
- Source d'ions / Détecteur / Analyseur / Traitement du signal

33) En spectrométrie de masse, quand la valeur maximale de l'axe des ordonnées est de 100, que représentent les valeurs en ordonnée?

- l'abondance absolue
- l'absorbance relative
- l'absorbance absolue
- l'abondance relative

34) La formule qui permet de calculer le coefficient de variation est :

- $CV = \text{moyenne} / \text{écart type}$
- $CV = \text{écart type} / \text{moyenne}$
- $CV = \text{coefficient de corrélation} / \text{moyenne}$
- $CV = \text{moyenne} / \text{coefficient de corrélation}$

35) Quelle expression correspond à la loi de Beer Lambert?

Avec: A l'absorbance, ϵ le coefficient d'extinction molaire, l la longueur de la cuve, C la concentration

- $A = \epsilon.l.C$
- $A = \epsilon.l/C$
- $C = \epsilon.l$
- $C = \epsilon.l.A$

36) En chromatographie, la concentration des composés est proportionnelle à:

- la hauteur des pics
- le temps de rétention des pics
- l'aire des pics
- la largeur à mi-hauteur des pics

37) En chromatographie, dans quel ordre se déroule généralement une analyse quantitative ?

- Optimisation des conditions d'analyse – Identification des composés – Etalonnage grâce aux solutions standards – Analyse des échantillons
- Identification des composés - Optimisation des conditions d'analyse - Etalonnage grâce aux solutions standards – Analyse des échantillons
- Etalonnage grâce aux solutions standards - Identification des composés - Optimisation des conditions d'analyse - Analyse des échantillons
- Analyse des échantillons - Identification des composés - Optimisation des conditions d'analyse – Etalonnage grâce aux solutions standards

38) Si on hydrolyse une molécule A selon l'équation-bilan suivante :

$A \rightarrow 2B + 3C$, et que l'on dose la quantité totale de B et C, quelle est la relation entre le nombre de moles initial n_A et la quantité de matière $n_{BC} = n_B + n_C$?

- $n_A = 2 \times 3 \times n_{BC}$
- $n_A = 5 n_{BC}$
- $n_A = n_{BC} / 5$
- $n_A = n_{BC} / (2 \times 3)$

39) Pour déterminer la concentration en ions Cu^{2+} dans un échantillon, un étalonnage externe a été fait grâce à différentes solutions étalon. La droite d'étalonnage a pour équation $A = 0,24 \times C$ (avec A l'absorbance et C la concentration en mg/L).

Quelle est la concentration de la solution inconnue sachant que son absorbance, mesurée dans les mêmes conditions, est de 0,84 ?

- $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$
- $0,2016 \text{ mg.L}^{-1}$
- $3,5 \cdot 10^3 \text{ mg.L}^{-1}$
- $201,6 \text{ mg.L}^{-1}$

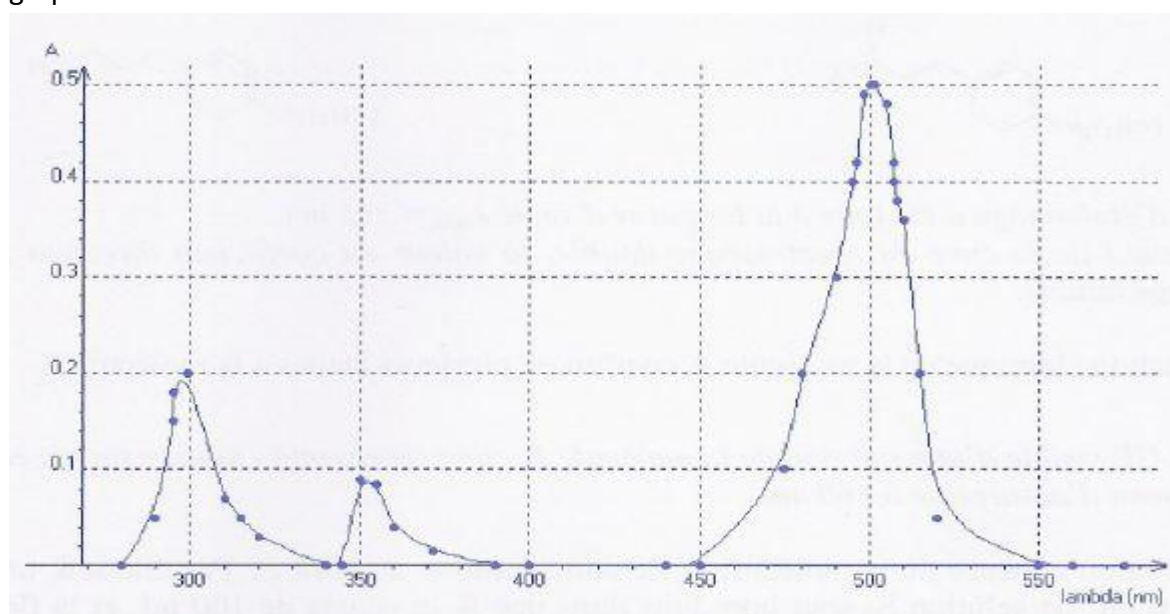
40) En analyse quantitative par chromatographie et dans des conditions d'analyses données, le coefficient de réponse k d'un soluté dépend :

- De la largeur à mi-hauteur
- De la concentration du soluté
- Du temps de rétention
- De la nature du soluté

Exercice 2 : Vrai / Faux (Entourer la bonne réponse)

1) La spectroscopie UV-visible – partie 1

L'éosine est un désinfectant en solution dans l'éthanol. Une solution alcoolique d'éosine est colorée. On place dans un spectrophotomètre une cuve de largeur l contenant une solution d'éosine de concentration molaire $c = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. A température constante, on fait varier la longueur d'onde λ et on mesure l'absorbance A , les résultats sont présentés sur le graphe ci-dessous :



a) Deux longueurs d'onde sur trois correspondent à un maximum d'absorption appartenant à l'infrarouge :

VRAI / FAUX

Justifier (réponse courte) :

b) La solution alcoolique d'éosine est de couleur cyan :

VRAI / FAUX

Justifier (réponse courte) :

c) Pour $\lambda = 500 \text{ nm}$, une solution alcoolique d'éosine de concentration molaire $c' = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ a une absorbance $A' = 1$:

VRAI / FAUX

Justifier (réponse courte) :

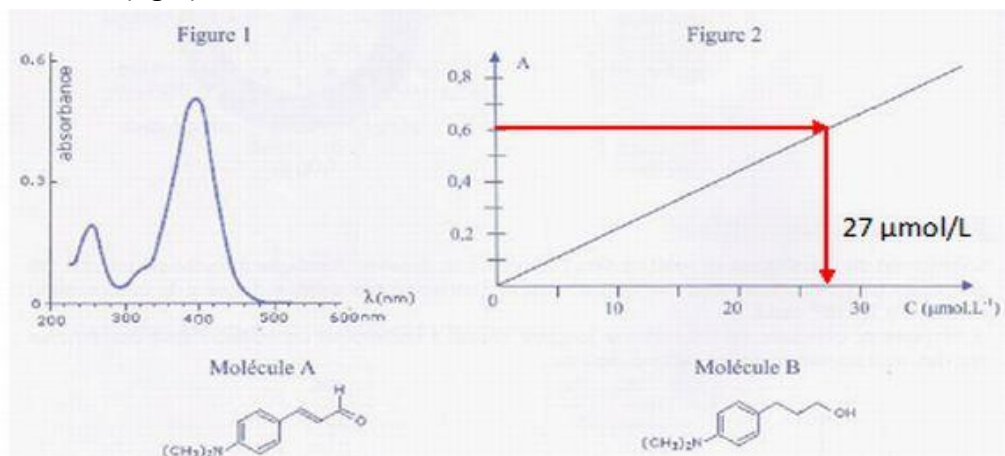
d) La transmittance T est une grandeur qui aurait pu être utilisée à la place de l'absorbance :

VRAI / FAUX

Justifier (réponse courte) :

2) La spectroscopie UV-visible – partie 2

L'étude spectroscopique UV-visible d'une solution contenant la molécule A conduit au spectre ci-dessous (fig.1). La concentration molaire est $c = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.



A température constante, on trace la courbe d'étalonnage de cette solution pour une longueur d'onde λ (fig.2). Les grandeurs physiques absorbance A et concentration molaire c sont liées par la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ où ϵ est le coefficient d'extinction molaire et l la largeur de la cuve.

a) La courbe d'étalonnage a été réalisée à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ nm}$:

VRAI / FAUX

Justifier (réponse courte) :

b) Si la largeur l de la cuve du spectroscope double, la valeur du coefficient directeur de la courbe d'étalonnage double.

VRAI / FAUX

Justifier (réponse courte) :

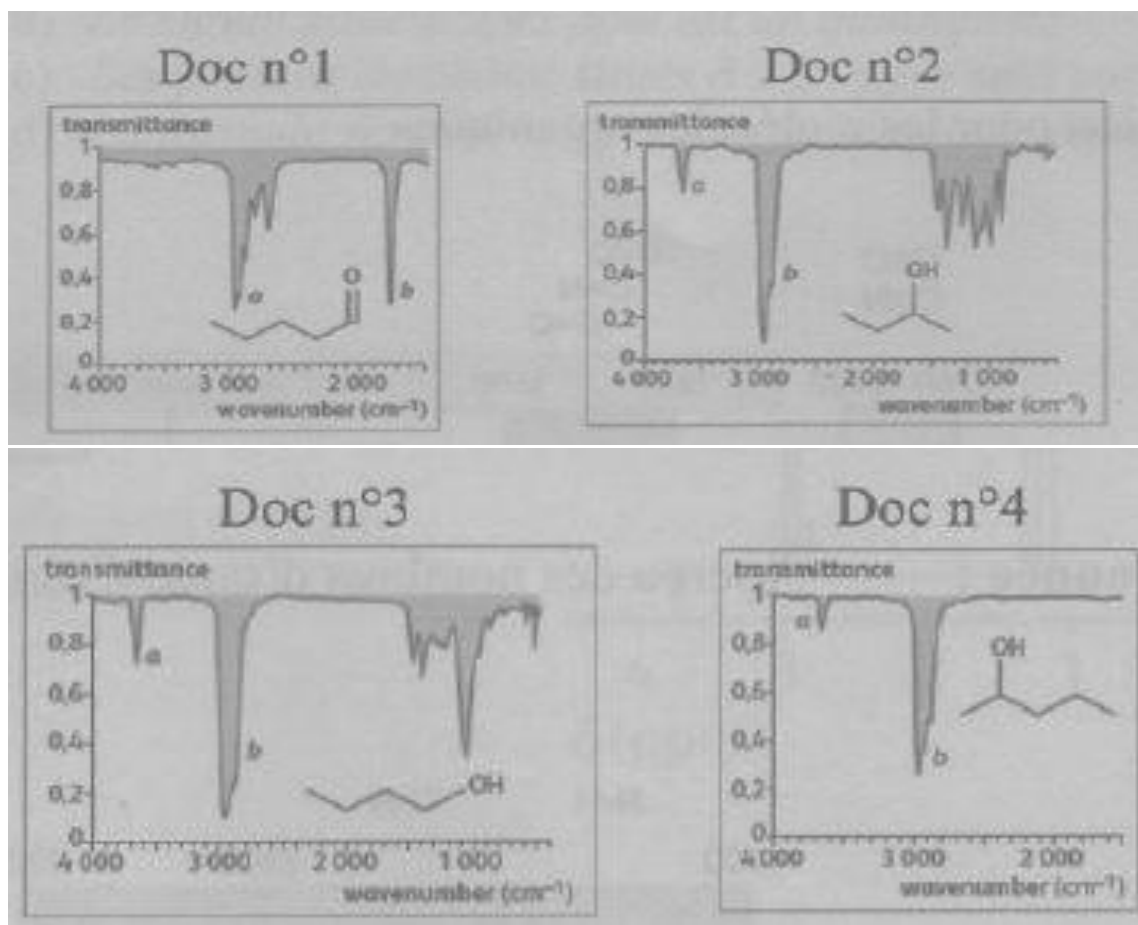
c) Une transformation chimique de la molécule A conduit en plusieurs étapes à la molécule B. Le spectre UV-visible d'une solution de la molécule B (non représenté) montre un pic correspondant à un maximum d'absorption à 460 nm :

VRAI / FAUX

Justifier (réponse courte) :

3) La spectroscopie Infra-rouge

Quatre spectres de transmittance d'espèces chimiques en phase gazeuse sont représentés sur les documents ci-dessous.



a) Sur le Doc n°2, la bande b a une absorption plus élevée que la bande a :

VRAI / FAUX

b) Tous ces spectres sont réalisés à des longueurs d'onde appartenant au domaine des IR :

VRAI / FAUX

c) La valeur approchée du nombre d'onde de l'absorption relative à la liaison C = O vaut 3000 cm^{-1} : **VRAI / FAUX**

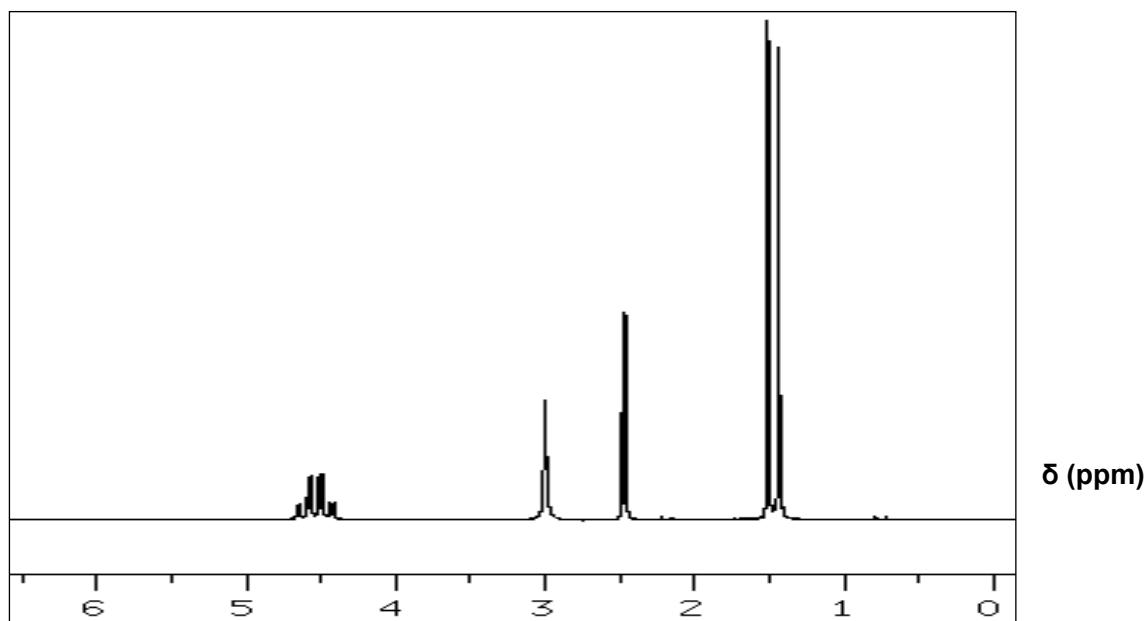
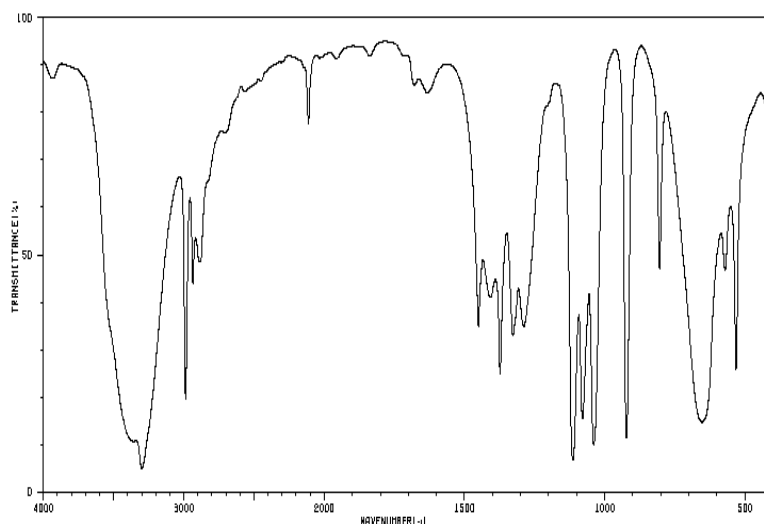
d) Parmi les espèces chimiques, il y a deux isomères :

VRAI / FAUX

Exercice 3 : Détermination d'une structure

Les spectres infra-rouge et RMN ^1H ci-dessous correspondent à une molécule de formule brute $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$:

3932	84	1632	81	1080	14
3299	4	1451	34	1039	9
2987	18	1408	39	923	11
2936	42	1374	29	806	46
2889	46	1328	32	653	14
2112	74	1289	34	571	44
1679	81	1114	6	532	25



1- Calculer le nombre d'insaturations de la molécule.

--

2- A l'aide des tables données en **annexe 1 et 2**, remplir les tableaux ci-dessous à partir des deux spectres. Il est nécessaire de croiser les informations données par chaque spectre pour attribuer les signaux.

• **Spectre RMN :**

δ_{exp} (ppm)	Multiplicité (allure du masif)	Nombre de voisins	Aire	Attribution
	Doublet		425,5	
	Singulet		142,1	
	Singulet		143,7	
	Quadruplet		139,9	

• **Spectre IR :** Ne relever que quelques bandes (3 minimum) caractéristiques de la molécule.

Nombre d'onde $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Attribution

3- Proposer une formule semi-développée pour cette molécule :

--

Exercice 4 : HPLC

1- Donner le schéma de principe d'un système HPLC



2- On dispose au laboratoire de 3 solvants de qualité HPLC : eau, hexane et méthanol

a. Donner les formules de ces solvants



b. Classer ces solvants par pouvoir d'éluion décroissant (du plus éluant au moins éluant) sur une colonne polaire



c. Classer ces solvants par pouvoir d'éluion décroissant (du plus éluant au moins éluant) sur une colonne apolaire



PARTIE 2 CHIMIE GENERALE/CHIMIE ORGANIQUE (100 points)

Exercice 1 : pH métrie

L'acide maléïque est un diacide que l'on notera AH_2 (la masse molaire de AH_2 est de $116 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les pK_a correspondant aux deux acidités de ce couple sont :

$$pK_a(AH_2/AH^-) = 1,8 ; pK_a(AH^-/A^{2-}) = 6,6$$

- 1- On étudie le dosage pH-métrique de 10 mL de solution d'acide maléïque de concentration inconnue par une solution de soude de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- a. Représenter schématiquement le montage utilisé pour ce dosage.

- b. Ecrire les réactions du dosage de ce di-acide par la soude.

- c. Le premier volume équivalent est de 7,3 mL. Calculer la concentration de la solution d'acide ascorbique ? Quelle est la valeur du 2^{ème} volume équivalent?

- d. Quel sera le pH à la première demi-équivalence ? A la deuxième demi-équivalence ? A la première équivalence

e. Quelle sera la concentration en OH^- pour un volume égal à trois fois le 1^{er} volume équivalent ? En déduire le pH de la solution à ce point.

f. Combien de sauts de pH va-t-on observer ?

g. Tracer schématiquement la courbe de titrage de 10 mL de solution S0 par la solution de NaOH (on fera apparaître les points remarquables de cette courbe).

h. En déduire quel indicateur coloré peut être utilisé pour déterminer le premier volume équivalent par une méthode colorimétrique

Indicateur	Zone de virage	Couleur acide	Couleur basique
Bleu de Thymol	1,2-2,8 8,0-9,6	Rouge jaune	jaune bleu
Helianthine	3,0-4,5	rouge	jaune
Bleu de Bromothymol	6,0-7,6	jaune	bleu

2- On dispose de 250 mL d'une solution aqueuse S1 d'acide maléïque. On réalise le dosage colorimétrique de $(10,00 \pm 0,02)$ mL de S1 par une solution de soude de concentration $(8,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le changement de couleur est obtenu pour un volume de $(14,20 \pm 0,05)$ mL de soude versé.

a. Calculer la concentration de la solution.

b. Calculer l'incertitude sur cette valeur et donner la concentration en utilisant la notation usuelle.

c. Quelle est la masse d'acide maléïque présente dans la fiole de 250 mL ?

3- On ajoute à 50 mL de la solution S1, 100 mL d'une solution d'hydrogénomaléate de sodium NaAH (sel considéré comme totalement soluble). Après mélange on obtient une solution S2 dont le pH est égal à 1.8.

a. Comment nomme t-on une solution telle que la solution S2 ? Quelles sont ses propriétés ?

b. Quelles sont les concentrations relatives en AH_2 et AH^- dans la solution S2 ?

c. En déduire le nombre de moles de AH^- introduites en solution et la concentration de la solution d'hydrogénomaléate de sodium NaAH utilisée ?

Exercice 2 : Oxydoréduction

On réalise une pile avec deux compartiments reliés par un pont salin. Le compartiment de droite (D) contient une solution d'ions nickel Ni^{2+} dans laquelle trempe une électrode de nickel alors que dans celui de gauche (G) on place une solution d'ions cadmium Cd^{2+} dans laquelle plonge une électrode de cadmium métallique.

Les potentiels standard des deux couples sont $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.25 \text{ V}$

- 1- Donner le diagramme symbolisant la pile ainsi formée.

- 2- Ecrire la demi-réaction électronique associée à chaque électrode, la réaction associée à cette pile et donner l'expression de la constante d'équilibre.

- 3- Donner l'expression littérale de la force électromotrice de cette pile.

- 4- Quelle est la valeur numérique de la force électromotrice à l'équilibre ? Calculer la constante d'équilibre de la réaction associée à cette pile.

5- On réalise plusieurs piles avec les concentrations suivantes :

Cas 1 : $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Cas 2 : $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Cas 3 : $[\text{Cd}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ni}^{2+}] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Préciser, pour chacun des cas, le pôle positif et le pôle négatif réels.

6- Représenter schématiquement la pile correspondant au cas 1 en précisant le sens de circulation du courant et des électrons ainsi que la polarité des électrodes.

Données : $2,3 \frac{RT}{F} = 0,06\text{V}$ à 298 K

Exercice 3 : Solubilité

L'acétate d'argent, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$, est un sel peu soluble dans l'eau dont la constante de solubilité K_s est égale à $2 \cdot 10^{-3}$. L'acide acétique, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, est un acide faible de constante d'acidité K_a égale à $10^{-4,8}$.

1- Donner l'équation de la réaction associée à la constante de solubilité de l'acétate d'argent.

- 2- Déterminer les concentrations maximales en Ag^+ et en CH_3CO_2^- dans une solution saturée d'acétate d'argent. On négligera dans cette question la réaction de protonation de CH_3CO_2^- c'est-à-dire la concentration en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

- 3- On fabrique une solution S en introduisant, sans variation de volume, $1,0 \cdot 10^{-2}$ moles d'acétate d'argent dans 50,0 mL d'eau pure. La solution S est elle saturée ?

- 4- CH_3CO_2^- est une base faible qui va donc réagir avec l'eau. Ecrire la réaction correspondante.

- 5- Calculer, à l'aide de la formule d'approximation usuelle adaptée et en vérifiant vos hypothèses, le pH de la solution S.

- 6- On ajoute sans variation de volume un acide fort. Ecrire l'équation de réaction entre $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ et cet acide fort. Calculer sa constante.

- 7- Que pouvez conclure quant à l'effet du pH sur la solubilité de l'acétate d'argent s ? Justifier.

Données à 25 °C : $pK_e = 14$.

Exercice 4 : Anglais

- 1- Hydrogen and methanol have both been proposed as alternatives to hydrocarbons fuels. Write reactions for the complete combustion of hydrogen and methanol.

- 2- For these combustions use standard enthalpies of formation to calculate the amount of heat released per kilogram of the fuel.

3- Which fuel contains the most energy in the least mass?

4- How does the energy of these fuels compare to that of octane (C₈H₁₈)?

Data : H₂O(g) : $\Delta H_f^0 = -241.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ CH₃OH(l) : $\Delta H_f^0 = -238.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$
H₂O(l) : $\Delta H_f^0 = -285.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ CH₃OH(g) : $\Delta H_f^0 = -201.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$
CO₂(g) : $\Delta H_f^0 = -393.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ C₈H₁₈(l) : $\Delta H_f^0 = -250.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
C₈H₁₈(g) : $\Delta H_f^0 = -208.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Exercice 5 : Chimie organique

1- Dessinez tous les isomères des hydrocarbures saturés de formule C₅H₁₀.

2- Par une analyse élémentaire d'un hydrocarbure, on obtient la composition centésimale suivante

C : 87,4% et H : 12,6%. La masse molaire mesurée donne $M = 96,19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Grâce à ces renseignements, retrouvez la formule brute de cet hydrocarbure et déterminez s'il possède des doubles-liaisons et si oui, combien.

3- Ecrivez l'équation simplifiée de la déshydrogénation du propan-2-ol.

4- Montrez que la réaction ci-dessus est une oxydation.

5- Ecrire la réaction générale de préparation d'un acide carboxylique

a) par l'oxydation d'un aldéhyde

b) par la saponification d'un ester

PARTIE 3 MAINTENANCE/ORGANISATION/QUALITE/ HYGIENE ET SECURITE (50 Points)

Exercice 1 : Maintenance

1- Vous êtes en charge de la maintenance d'une chromatographie gazeuse équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)

a. Un étudiant vous appelle car l'appareil est en alarme : « perte de débit »
Quelle(s) partie(s) de l'appareil suspectez-vous ?

b. Dix analyses sont réalisées quotidiennement sur cet appareil.
A quelle fréquence envisagez-vous de réaliser la maintenance sur les pièces suivantes (cocher la bonne réponse) :

Pièces	Toutes les 2 semaines	Tous les 3 mois	Tous les ans
Colonne			
Septum			
liner			

2- Vous devez commander de la diisopropylamine ($d=0.72$) pour les besoins de votre laboratoire. Deux fournisseurs proposent ce produit avec les caractéristiques suivantes :

- Fournisseur A : 100g pour 80.00 €
- Fournisseur B : 100mL pour 84.40 €

Chez quel fournisseur allez-vous passer votre commande ? Pourquoi ?

Exercice 2 : BPL et norme ISO

1- Que signifie le sigle « BPL » ?

2- Un technicien en chimie analytique utilise la norme ISO 17025. Que signifie le sigle « ISO » sachant qu'il s'agit d'un acronyme anglais ?

Exercice 3 : Répétabilité, reproductibilité, justesse, fidélité

1- Définir les notions de répétabilité et de reproductibilité d'une série de mesures.

Répétabilité :

Reproductibilité :

2- Définir les notions de justesse et de fidélité.

Justesse :

Fidélité :

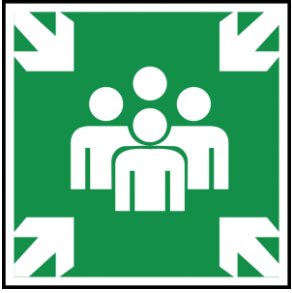





3- Relier chaque situation au schéma qui lui correspond :

Mesures ni justes ni fidèles	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Mesures justes mais pas fidèles	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Mesures fidèles mais pas justes	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Mesures justes et fidèles	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	

Exercice 4 : hygiène et Sécurité

1- Quelles précautions prendriez-vous pour préparer une solution diluée d'acide nitrique à partir d'une bouteille d'acide concentré ?

2- Quelle est la signification de ces pictogrammes ?

3- Lors d'une mauvaise manipulation, un étudiant reçoit quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium 3M dans un œil. Quelles sont les deux actions à mener en urgence.

--

4- Au cours d'une expérience en laboratoire de chimie, vous avez utilisé les produits suivants : a) THF (tétrahydrofurane), b) acétone, c) perchloroéthylène et d) hydroxyde de sodium (sans effectuer de mélange de ces produits). Vous devez maintenant trier ces déchets, pour permettre qu'ils soient traités de manière appropriée.

Le service Hygiène et Sécurité de l'Université met à votre disposition différents types de bidons de déchets chimiques : i) liquides basiques, ii) liquides acides, iii) solvants halogénés, et iv) solvants non halogénés.

Dans quel bidon allez-vous verser chacun des produits utilisés ?

Produits	Type de bidons de déchets chimiques
THF	
Acétone	
Perchloroéthylène	
Hydroxyde de sodium	

5- Qu'est-ce qu'une fiche FDS ?

--

6- Avec quel symbole représente-t-on le feu ?

- un carré.
- un rond.
- un triangle.

7- En cas d'électrisation, donner l'ordre des opérations 1, 2, 3 à effectuer :

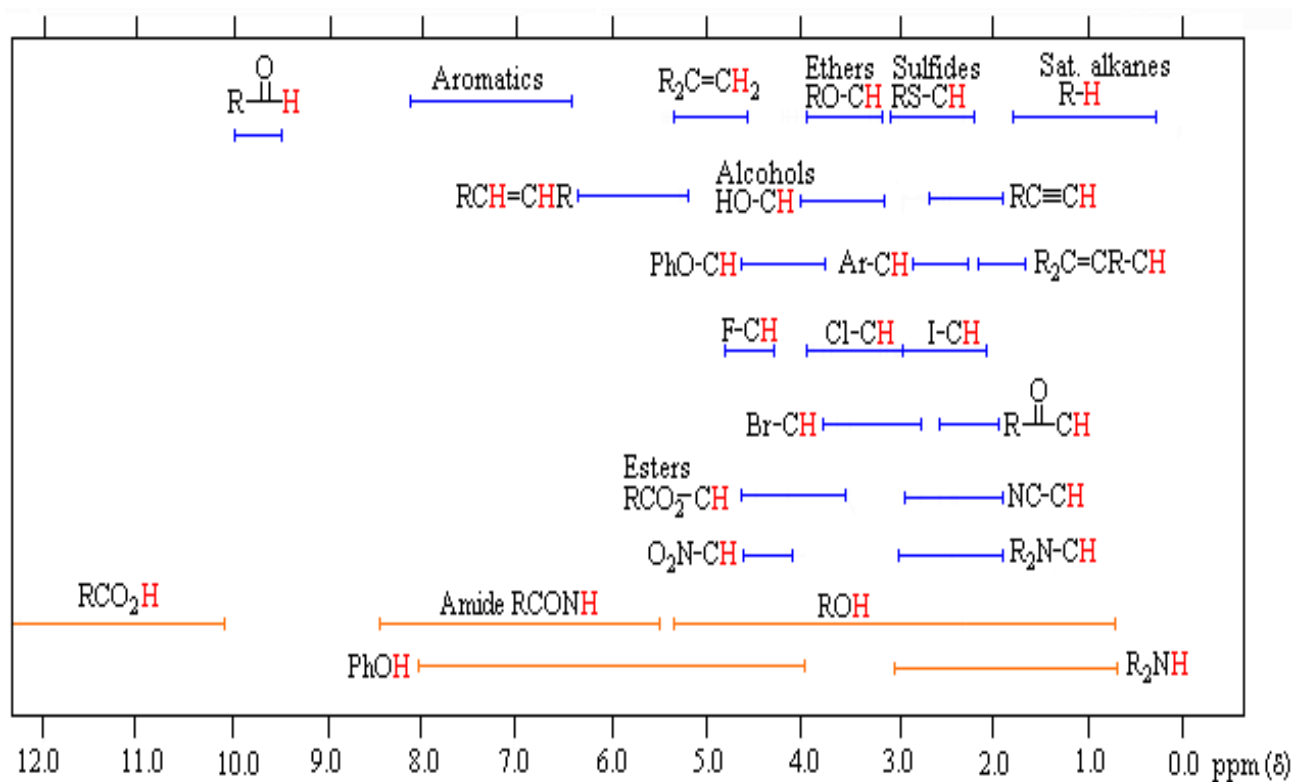
	Secourir la victime
	Donner l'alerte
	Couper ou faire couper le courant

8- Quelles précautions doit prendre le manipulateur d'un appareil de RMN ? Quel(s) type(s) de personne(s) ne peut(vent) pas travailler près d'un appareil de RMN ?

--

ANNEXE 1

Tables de déplacements chimiques RMN ¹H



ANNEXE 2

Table de correspondance en spectroscopie infrarouge

Frequency (cm ⁻¹)	Functional Group	Comments	
3300	alcohol	O—H	always broad
	amine, amide	N—H	may be broad, sharp, or broad with spikes
	alkyne	≡C—H	always sharp, usually strong
3000	alkane	$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	just below 3000 cm ⁻¹
	alkene	$\begin{array}{c} H \\ \diagup \\ =C \\ \diagdown \end{array}$	just above 3000 cm ⁻¹
2200	acid	O—H	very broad
	alkyne	—C≡C—	just below 2200 cm ⁻¹
	nitrile	—C≡N	just above 2200 cm ⁻¹
1710 (very strong)	carbonyl	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$	ketones, aldehydes, acids esters higher, about 1735 cm ⁻¹ conjugation lowers frequency amides lower, about 1650 cm ⁻¹
1660	alkene	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$	conjugation lowers frequency aromatic C=C about 1600 cm ⁻¹
	imine	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=N \\ \diagdown \end{array}$	stronger than C=C
	amide	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$	stronger than C=C (see above)

Ethers, esters, and alcohols also show C—O stretching between 1000 and 1200 cm⁻¹.