

**CONCOURS EXTERNE D'ACCES AU CORPS DES ASSISTANTS
INGENIEURS DE RECHERCHE ET FORMATION**

**BAP B : Sciences Chimiques et Sciences des Matériaux
Emploi type : Assistant en techniques d'analyse chimique**

Epreuve écrite d'admissibilité

Durée : 3 heures – Coefficient 4
Date de l'épreuve : vendredi 19 juin 2009 de 9 h à 12 h

Les divers problèmes du sujet sont indépendants.
Les temps donnés pour faire chacun des exercices sont indicatifs.
Vos réponses doivent être formulées sur les copies fournies
et les graphiques tracés sur papier millimétré.

**Le sujet comporte 16 pages numérotées de 1 à 16
(Assurez-vous de posséder la totalité du document)**

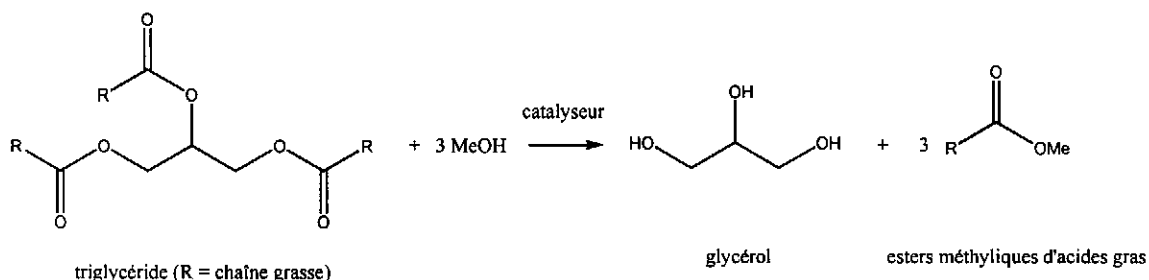
Aucun document n'est autorisé.

L'usage des calculatrices est autorisé (calculatrice scientifique).

Problème I (40 mn)

Le biodiesel est obtenu par réaction de transestérification par du méthanol des acides gras contenus dans une matière grasse d'origine végétale en présence d'un catalyseur : on obtient des esters méthyliques d'acides gras ou FAME (fatty acid methyl esters).

Rq : un acide gras est un acide carboxylique possédant une longue chaîne carbonée



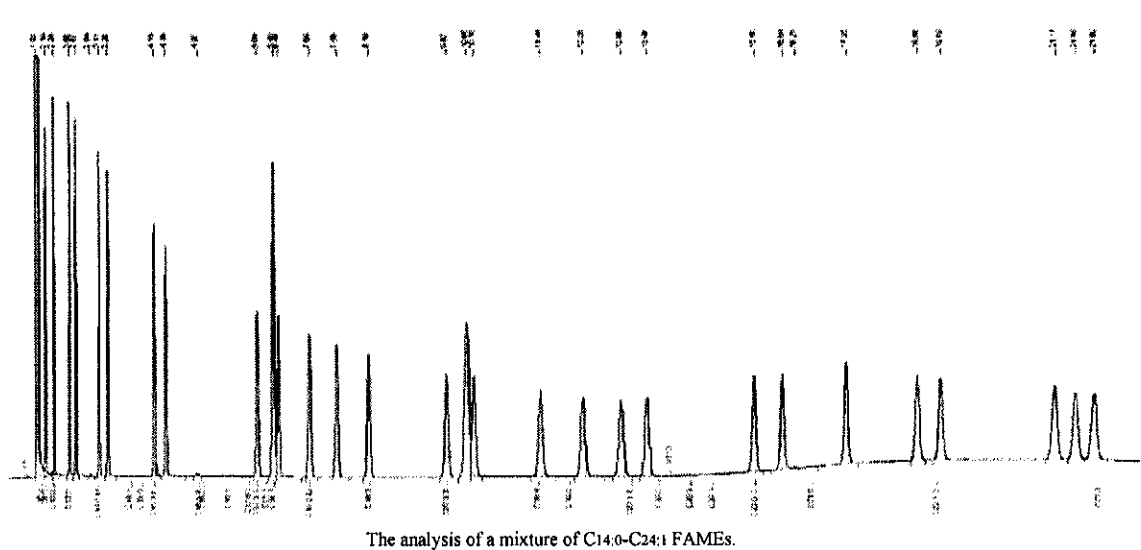
I.1 – Un catalyseur couramment utilisé est le trifluorure de Bore ou BF_3 .

- Quel est le rôle d'un catalyseur ?
- Quelle est la structure électronique du Bore ($Z = 5$) ?
- Pourquoi BF_3 est utilisé comme catalyseur de cette réaction ?
- Où se fixe ce catalyseur ?
- Pouvez-vous citer un autre catalyseur utilisé pour une réaction d'estérification ou de transestérification ?

I.2 – Les esters méthyliques obtenus (biodiesel) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et identifiés par comparaison des temps de rétention obtenus avec une solution standard. Les conditions utilisées sont résumées ci-dessous (document PerkinElmer) :

Gas Chromatograph: PerkinElmer Clarus 600 GC
Inlet Temperature: 250 °C
Column Flow: 1 mL/min
Split Flow: 50 mL/min
Injection Volume: 0.5 μL
Oven Program Initial Temp: 210 °C
Hold Time 1: 13.00 min
Ramp 1: 5 °C/min
Oven Program Final Temp: 230 °C
Hold Time 2: 15.00 min
Equilibration Time: 0.0 min
Column: Elite-Famewax, 30 m x 320 μm x 0.25 μm film
Carrier Gas: Helium
FID Temperature: 250 °C
H₂ Flow: 45 mL/min
Air Flow: 450 mL/min

La solution standard utilisée donne un chromatogramme de ce type :



- Représentez un schéma de principe simplifié d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse.
- Commentez les conditions utilisées : quelle est la colonne utilisée, le gaz vecteur utilisé, la température du four utilisée, le détecteur utilisé ?
- La solution standard contient des esters méthyliques d'acides gras avec $R = C_{14:0}$ à $R = C_{24:1}$ (chaînes carbonées de 14 atomes de carbone avec 0 insaturation à 24 atomes de carbones avec 1 insaturation). Quel est l'ordre d'élution de ces composés ? Justifiez votre réponse.

I.3 – On souhaite réaliser un dosage des esters méthyliques d'acides gras contenus dans un biodiesel par la méthode de l'étalon interne. L'étalon interne choisi est l'heptadecanoate de méthyle ($R = C_{16}H_{34}$).

- Quelles sont les propriétés que doit posséder un étalon interne ?
- Les résultats obtenus sont exprimés en % de chacun des esters méthyliques. Pour l'acide linoléique ($R = C_{18:3}$), donnez la formule permettant d'exprimer ce % avec A_L = aire du pic correspondant à l'acide linoléique, A_{EI} = aire du pic correspondant à l'étalon interne, C_{EI} = concentration de la solution d'étalon interne utilisée, V_{EI} = volume de la solution d'étalon interne utilisé et m = masse de l'échantillon à doser.

I.4 – Le biodiesel peut également provenir du recyclage d'huiles alimentaires usagées. Ces huiles contiennent des triglycérides qui subissent au cours de leur utilisation en cuisine une

hydrolyse partielle en acides gras, (acides gras « libres »). Ces acides gras sont dosés et transformés en esters méthyliques d'acides gras.

a) Donnez l'équation de l'hydrolyse des triglycérides en acides gras.

Les acides gras sont dosés par de l'hydroxyde de potassium 0,1M en présence de la phénolphtaléine, dans l'isopropanol.

Le dosage d'une solution de 5,0 g d'huile usagée donne un volume équivalence de $V_E = 23$ mL. On suppose que le seul acide gras libre présent est l'acide oléique $C_{17}H_{33}COOH$.

b) Quel est le rôle joué par la phénolphtaléine?

c) Décrire le matériel utilisé pour ce dosage.

d) L'acide oléique est-il un acide gras saturé ou insaturé ? Justifiez votre réponse.

e) Calculez le % en masse d'acide oléique contenu dans l'huile usagée.

Données : masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) H : 1 C : 12 O : 16 K : 39

Problème II (30 mn)

II.1 – Le cyanure d'hydrogène HCN, également appelé acide prussique, est un gaz à forte odeur d'amande, soluble dans l'eau, très toxique et mortel à faible dose.

On dissout 0,163 g de KCN dans 50 ml d'eau pure.

- Ecrire l'équilibre de dissolution de KCN.
- Ecrivez l'équilibre acido-basique de HCN dans l'eau.
- Exprimez la constante d'équilibre et donnez le diagramme de prédominance du HCN/CN⁻ en fonction du pH. (pKa HCN / CN⁻ = 9,3).
- Calculez le pH de la solution obtenue et déduisez-en la concentration en HCN dans cette solution.
- On acidifie cette même solution jusqu'à pH = 6. Quelle est alors la concentration en HCN (on négligera le facteur de dilution)? Pourquoi indique-t-on dans les fiches "sécurité" que les sels de cyanure ne doivent pas être mis en contact avec des acides?

II.2 – L'acide cyanhydrique est présent en trace dans certains fruits et légumes ainsi que dans la fumée de cigarette.

- les ions cyanure peuvent être dosés par colorimétrie. On réalise pour cela une courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance A en fonction de la concentration des solutions en ions cyanure à tampon pH = 10,3. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous :

[CN ⁻] mg.L ⁻¹	1	3	5	7	9	12	15
A	0,032	0,092	0,155	0,252	0,278	0,368	0,462

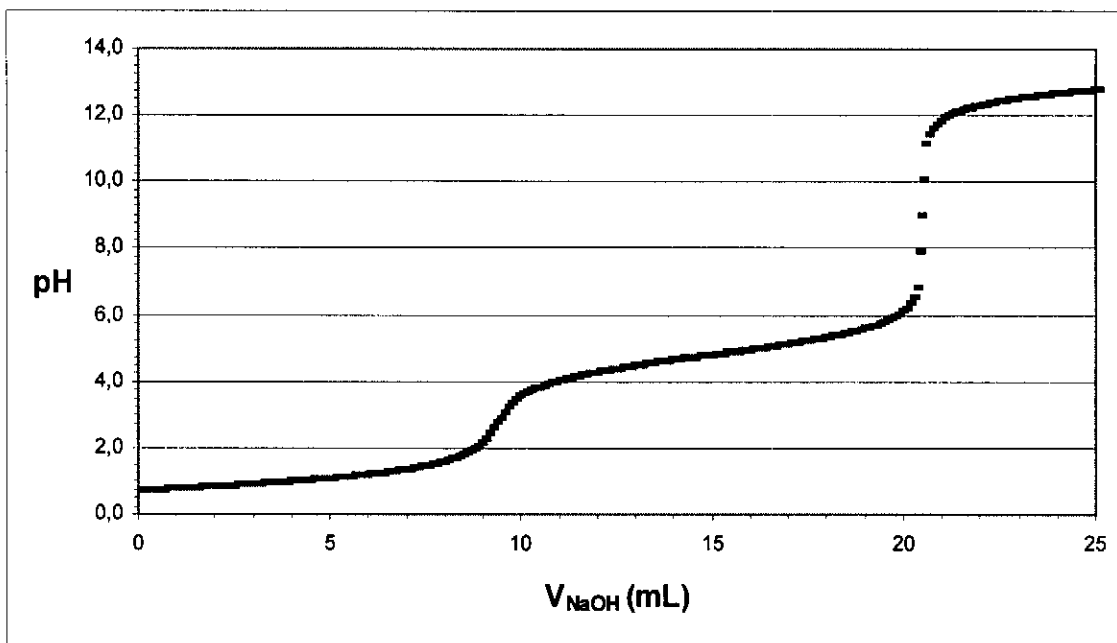
Tracez la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration; Rappelez la loi de Beer-Lambert. Est-elle vérifiée ici? Que pouvez-vous en conclure?

- On effectue l'analyse d'une solution dans laquelle on a récupéré la fumée de 5 cigarettes dans 40 mL d'eau. On mesure l'absorbance de la solution après l'avoir diluée 5 fois : A = 0,268. Quelle est la quantité de cyanure contenue dans une cigarette?
- Calculez le volume gazeux en litre d'acide cyanhydrique généré par un fumeur consommant 5 paquets de 20 cigarettes par semaine sur une année (52 semaines), en supposant qu'il se trouve en un endroit où la température et la pression sont constantes à 25°C et 1 bar (1 bar = 1,013.10⁵ Pa).

Données : masses molaires (g.mol⁻¹) H : 1 C : 12 N : 14 K : 39
Constante des gaz parfaits : R = 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹

II.3 On effectue le dosage d'un mélange d'acide sulfurique H_2SO_4 (acide totalement dissocié) et d'acide acétique ($pK_a CH_3COOH / CH_3COO^- = 4.8$), par de la soude $NaOH$ 1M.

On effectue une prise d'essai de la solution de 20 mL que l'on place dans un b cher de 100 mL et on additionne de l'eau pour atteindre un volume total d'environ 50 mL. Le titrage est suivi par technique pH-métrique. La courbe $pH = f(V_{NaOH})$ est donnée ci-dessous.



- Pourquoi diluer la prise d'essai avant d'effectuer le dosage?
- Ecrire les réactions de dosage.
- Déterminez sur la courbe les volumes équivalents de titrage (1 erreur de lecture de 0,3 mL est admise).
- Calculez les concentrations en acide sulfurique et CH_3COOH de la solution initiale.
- Ce titrage aurait pu être effectué via des indicateurs colorés. Parmi la liste proposée ci-dessous, les indicateurs colorés proposés, quel est celui qui est le plus adapté au titrage :
 - de l'acide sulfurique
 - de l'acide acétique.

Méthyl violet : jaune $0 < pH < 1,6$ bleu
 Erythrosine : orange $2,2 < pH < 3,6$ rouge
 Vert de bromocrésol : jaune $3,8 < pH < 5,4$ bleu
 Phénolphtaléine : incolore $8,2 < pH < 9,8$ rouge

Problème III (30 mn)

III.1 – Calculez les concentrations des diverses espèces ainsi que le potentiel de Nernst pour les mélanges suivants à $\text{pH} = 0$:

a) 284 mg de NaCl + 24,4 mL de Cl_2 gazeux dissous dans 70 mL d'eau sous 1 bar (1 bar = $1,013 \cdot 10^5$ Pa) et à 25°C .

b) 150 mL de FeCl_3 0,12 mol.L⁻¹ + 200 mL de FeCl_2 0,22 mol.L⁻¹

c) 200 mL de KMnO_4 0,015 mol.L⁻¹ + 100 mL de FeCl_2 0,1 mol.L⁻¹

Données : $E^0 (\text{Cl}_2 (\text{aq}) / \text{Cl}^-) : 1,39 \text{ V}$; $E^0 (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) : 0,77 \text{ V}$; $E^0 (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) : 1,51 \text{ V}$ à $\text{pH}=0$;

Masses molaires (g.mol⁻¹) O : 16,0 Na : 23,0 Cl : 35,5 K : 39 Fe : 55,8 Mn : 54,9

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

III.2 – L'amalgame dentaire utilisé pour remplir les cavités provoquées par les caries (le "plombage") est en fait un alliage à base d'argent (Ag), d'étain (Sn) et de mercure (Hg).

Lorsqu'un morceau d'aluminium métallique (provenant par exemple d'un emballage alimentaire) vient au voisinage d'une carie soignée, on ressent une douleur ; celle-ci provient de l'excitation électrique des nerfs dentaires du fait de la formation d'une pile aluminium / salive / amalgame. Dans cette pile, les protons de la salive ($\text{pH} \approx 5$) subissent une réduction au niveau de l'amalgame.

a) Ecrire la réaction d'oxydation de l'aluminium. Quelle est la nature et le nom de l'électrode constituée par l'aluminium dans une pile dentaire?

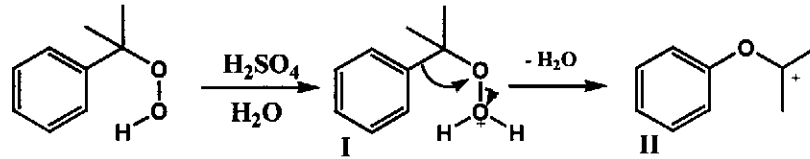
b) En déduire la réaction s'effectuant au pôle constitué par l'amalgame. Montrez à l'aide de l'équation de Nernst que le potentiel de ce couple dépend du pH.

c) Donnez l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile dentaire.

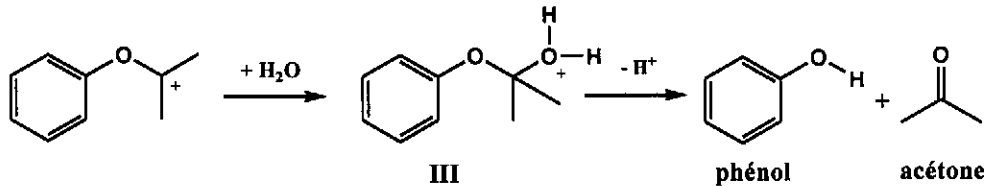
d) Selon vous, cet effet de pile peut-il détériorer l'amalgame dentaire?

Données : $E^0 (\text{Al}^{3+} / \text{Al}) : -1,68 \text{ V}$; $E^0 (\text{H}^+ / \text{H}_2) : -0,30 \text{ V}$ à $\text{pH} = 5$

- En présence d'acide sulfurique et d'eau, l'hydroperoxyde ainsi formé subit plusieurs transformations.



Le carbocation **II** en présence d'eau se transforme en hémicétal protoné **III**.



Pouvez-vous expliquer les ruptures de liaisons : **III** vers **phénol et acétone**?

IV.2 – Acido-basicité des alcools

- Les alcools ont un caractère acide, pouvez-vous expliquer pourquoi ?
- Soit les réactions acido-basiques suivantes, réalisées en solvant organique :

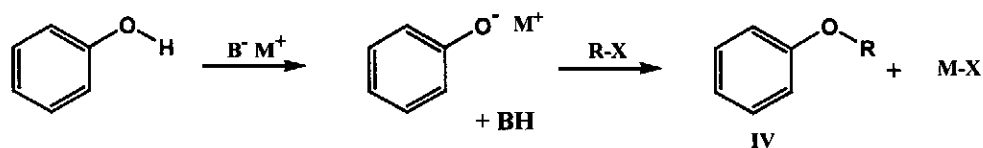


Quelle différence voyez-vous entre ces trois réactions acido-basiques? Pouvez-vous en donner une explication?

c) Le pK_a d'un alcool aliphatique R-OH est supérieur à 14. Celui du phénol est de 10. Quel est l'alcool le plus acide ?

IV.3 – Réaction de Williamson

Le caractère acide du phénol est utilisé dans la réaction de Williamson.



La réaction du phénolate sur un dérivé halogéné conduit au composé **IV**.

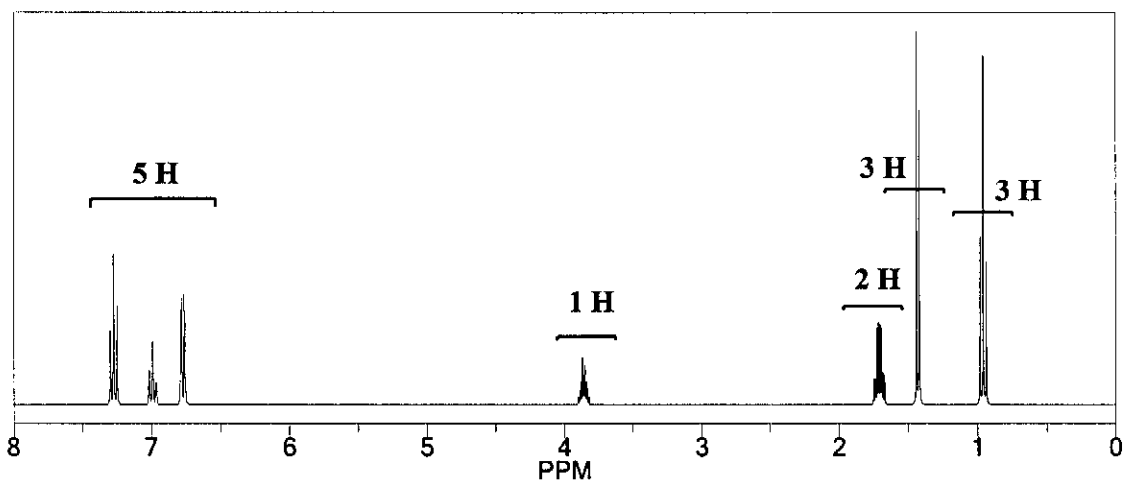
a) Quelles fonctions sont présentes dans le composé **IV** ?

b) Quelle type de réaction chimiques sont observées ?

c) En vous inspirant du spectre RMN du proton du composé **IV**, déterminez la nature du groupement R du produit **IV** de formule brute : $C_{10}H_{14}O$

Ci-dessous le spectre RMN 1H du composé **IV**

Spectre RMN



L'intégration correspondante est précisée au dessus de chaque signal

d) Donnez les valeurs attendues de l'analyse centésimale du composé **IV**.

e) Donnez le nom de la molécule **IV**.

f) La structure de **IV** comporte-t-elle un carbone asymétrique ?

g) Donnez 3 différents type d'isoméries rencontrés en chimie organique.

h) Dessiner un isomère de **IV**.

i) Dessiner le stéréoisomère (S) du composé **IV**.

j) Analyse du produit final **IV** :

- La CCM (chromatographie sur couche mince) est une technique très utilisée pour une analyse rapide des produit de réaction. Ce sera le cas pour cette synthèse. Sur une plaque CCM de silice de 3cm sur 8 cm, à l'aide d'un capillaire, on place une micro goutte de brut de la réaction de type Williamson, et en référence nous prendrons le phénol produit de départ. L'éluant utilisé est un mélange 5% d'acétate d'éthyle et 95 % d'hexane.

A quoi correspond le Rf? A votre avis, quel est le produit qui sera le plus retenu ? lequel aura le Rf le plus petit ? Dessinez la plaque matérialisant cette analyse.

- L'analyse HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) est elle aussi fréquemment utilisée, bien qu'elle nécessite un matériel plus sophistiqué. Cette technique présente l'avantage de pouvoir être utilisée également de façon semi-préparative et préparative, et donc de purifier des produits de réaction.

Dans le cas ici présent de la réaction de Williamson, si on choisit de faire l'analyse en HPLC, pourrions-nous utiliser un détecteur UV? Justifiez votre réponse.

- Dans le cas d'analyse où il est impossible d'utiliser un détecteur UV, connaissez vous d'autre type de détecteur?

- Pour confirmer **la structure** de ce produit **IV**, quelle(s) méthode d'analyse spectroscopique pourriez-vous utiliser en complément de la RMN?

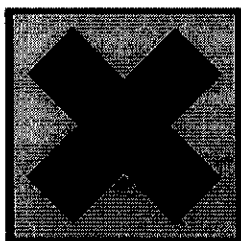
Problème V (10 mn)

Donnez la traduction du texte ci-dessous, tiré d'une notice d'utilisation d'un appareil de purification par chromatographie centrifuge..

(...) Preparative centrifugal thin-layer chromatography requires an R_f lower than for regular TLC. Preferably choose solvents giving an R_f in the range of 0.2 – 0.4 using conventional analytical TLC. A higher R_f is acceptable for easy separations. If UV absorption is to be used for detection, see Detection of UV Absorbing Compounds on the Rotor, page 15, before choosing a solvent. The range of usable solvents extends from hexane to methanol. Glue-bound silica gel layers are not loosened even by aqueous solvents.

Problème VI (15 mn)

VI.1 - Voici les pictogrammes de sécurité que l'on retrouve sur les emballages des produits chimiques utilisés en laboratoire :



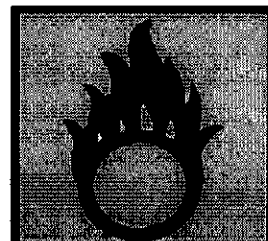
X dangereux
(nocif, irritant)



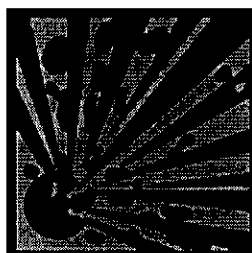
T toxique ou
très toxique



N dangereux pour
l'environnement



O comburant



E explosif



C corrosif



F inflammable ou
Très inflammable

Lesquels(s) de ces pictogramme(s), se trouvent sur les emballages des composés suivants? Indiquez pour chaque produit les lettres correspondantes aux pictogrammes (selon le cas il peut y en avoir 0, 1, 2 ou 3).

- Isopropanol ($\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
- Hexane (C_6H_{14})
- H_2 gazeux
- O_2 gazeux
- Chloroforme (CHCl_3)
- Ether éthylique ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$)

VI.2 - Vous devez préparer 250 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 5 Mol.L⁻¹ à partir de la solution d'acide chlorhydrique commerciale suivante :

HCl	
CAS N. 7647-01-0	
FW 36,461	
Minimum assay: 36.5% (acidimetric)	
Density 20°C = 1.186±0.003	
IMPURITIES	
Ammonium	≤0.0001 %
Bromide (Br)	≤0.005 %
Free chlorine (Cl)	≤0.00005 %
Colour (APHA)	10
Phosphate	≤0.0001 %
Heavy metals (Pb)	≤0.00001 %
Residue on ignition	≤0.0005 %
Sulphate	≤0.0001 %
Sulphite	≤0.00005 %
Al	≤0.2 ppm
As	≤0.000001 %
Ba	≤0.00001 %
Be	≤0.000002 %
Bi	≤0.000005 %
Cd	≤0.000000 %
Co	≤0.000001 %
Cr	≤0.000002 %
Cu	≤0.000001 %
Fe	≤0.000002 %
Hg	≤0.000001 %
K	≤0.000001 %
Li	≤0.000002 %
Mg	≤0.000003 %
Mn	≤0.000001 %
Mo	≤0.000005 %
Na	≤0.000005 %
Ni	≤0.000002 %
Pb	≤0.000005 %
Sr	≤0.000002 %
Ti	≤0.000005 %
Tl	≤0.000005 %
V	≤0.000002 %
Zn	≤0.000005 %
Zr	≤0.000005 %

Hydrochloric acid 37%

ISO-For analysis

Acido cloridrico 37%

Acide chlorhydrique 37%

Salzsäure 37%


Acido cloridrico 37%

ml 1000

Code no. 403871

Batch Number **610442961**

Expiry Date **09/12**

 Dispose of properly
Non disperdere nell'ambiente

- Quel volume d'acide devez-vous prélever?
- Quelle verrerie devez-vous utiliser?
- Ajoutez-vous l'eau dans l'acide ou l'acide dans l'eau?
- Donnez 3 précautions à prendre lors de cette préparation.

Problème VII (15 mn)

VII.1 - Questions QCM : choisissez la bonne réponse

- a) Quel est le point d'ébullition de l'éther diéthylique sous 1 atmosphère
- 25°C
 - 35°C
 - 55°C
- b) L'acide phosphorique a pour formule :
- H_3PO_2
 - H_3PO_3
 - H_3PO_4
 - C_3PO
- c) Exprimée en mm Hg (ou Torr), une pression de 1 atmosphère ("normale") est égale à :
- 760 mm Hg
 - 1013,25 mm Hg
 - $6,02 \cdot 10^{23}$ mm Hg
- d) Vous devez travailler sous atmosphère inerte, quel gaz utilisez-vous?
- CO_2
 - O_2
 - N_2

VII.2 - Répondez aux 4 questions suivantes :

- a) Parmi les gammes de longueurs d'ondes proposées ci-dessous, laquelle correspond au domaine de l'UV ? de l'IR ?
- 10 nm à 400 nm
 - 400 nm à 800 nm
 - 800 nm à 100 μm
 - 1 mm à 300 cm
- b) En RMN, que veut dire TMS et quel est son rôle?
- c) Classez par ordre de polarité décroissante les solvants suivants : acétate d'éthyle ; *n*-butanol ; cyclohexane ; chloroforme ; méthanol.
- d) Classez par ordre de densité croissante les composés suivants : chloroforme ; dibrome ; eau ; éthanol ; éther diéthylique.

VII.3 – Ci-dessous est donnée la classification périodique des éléments :

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

- Citez un élément dans chacune des familles suivantes : halogène, alcalin, alcalino-terreux, semi-métal.
- Quel est l'atome le plus électronégatif?
- Quel est l'atome le plus électropositif?
- Quel élément est représenté par la lettre W?