

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE, DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE - CONCOURS EXTERNE D'ACCÈS AUX CORPS DES PERSONNELS
TECHNIQUES ET ADMINISTRATIFS DE RECHERCHE ET DE FORMATION



CONCOURS EXTERNE

SESSION 2014

CONCOURS DE TECHNICIEN CLASSE NORMALE - BAP B

EMPLOI TYPE : Technicien en sciences physiques et en chimie

ÉPREUVE PROFESSIONNELLE – PHASE D'ADMISSION

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 1 heure 30 minutes

COEFFICIENT : 4

MARDI 10 Juin 2014 de 08h30 à 10h00

AMPHI 25

Ce sujet **comporte 16 pages** imprimées (y compris celle-ci), sur lesquelles vous devez reporter les réponses. Veuillez vérifier en début d'épreuve si celui-ci est complet et signalez toute anomalie.

Veillez à bien rendre toutes les pages.

Il vous est rappelé que votre identité ne doit figurer que sur la première page de cette copie. Toute mention d'identité portée sur toute autre partie de la copie que vous remettrez en fin d'épreuve mènera à l'annulation de votre épreuve. Attention, sous peine d'exclusion, il est interdit aux candidats de signer leur copie ou d'y mettre un signe quelconque pouvant indiquer la provenance de la copie.

L'usage de tout ouvrage de référence, de tout document et de tout matériel électronique est interdit.

L'usage du téléphone portable est interdit. Vous devez éteindre votre téléphone portable pendant toute la durée de l'épreuve.

Nom patronymique (nom de naissance) :

Nom marital :

Prénom :

Numéro d'anonymat

Numéro d'anonymat

Note

I. Chimie générale et minérale

Exercice 1

On dispose de chlorure d'aluminium anhydre, AlCl_3 et de chlorure d'aluminium hexahydrate $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. On souhaite préparer une solution 10^{-2} molaire en aluminium(III).

- De quel composé la masse à peser sera-t-elle la plus élevée ? Justifier brièvement.

- Y-a-t-il des précautions particulières à prendre lors de la dissolution dans l'eau, selon que l'on utilise le composé anhydre ou le composé hydraté ? Si oui, pourquoi et comment opérer ?

- Indiquer la concentration en ion chlorure de la solution obtenue.

Exercice 2

On dose de l'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 .

- Ecrire l'équation de la réaction

- Ce dosage doit-il s'effectuer en milieu acide ou en milieu basique ?

- Est-il nécessaire d'ajouter un indicateur coloré pour effectuer ce dosage ? Si oui, lequel ? Comment pourra-t-on visualiser l'équivalence ?

- Ce dosage doit-il être effectué à froid ou à chaud ? Pourquoi ?

- On dose un volume de $V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ d'une solution de concentration inconnue $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ par un volume $V_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-)$ d'une solution de concentration $C(\text{MnO}_4^-)$ en ion permanganate.

Etablir l'expression littérale de la relation : $C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \text{fonction } [V_{\text{eq}}(\text{MnO}_4^-), C(\text{MnO}_4^-), V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$

Données : les potentiels redox / ENH

Couple	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Potentiel (V) / ENH	1,51	- 0,49

Exercice 3

On cherche à préparer 100 mL d'une solution environ 0,100 mol.L⁻¹ de fer(II). On dispose de sel de Mohr : $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- Quelle masse de sel de Mohr faut-il peser pour préparer la solution ?

- Les solutions aqueuses de fer(II) sont-elles stables dans le temps ? Pourquoi ?

Donnée : masse molaire de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 392,14 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice 4

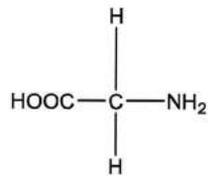
Donner le nom de chacune des électrodes suivantes :



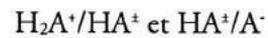


Exercice 5 :

La glycine est l'acide aminé le plus simple de la liste des vingt acides aminés. Il possède une fonction acide carboxylique (-COOH) et une fonction amine (-NH₂) plus ou moins protonées. Les deux couples acido-basiques de la glycine se symbolisent par :



Glycine



Le but de cette manipulation est de comparer deux techniques de dosage (conductimétrique et pH-métrie) dans le cas d'un acide aminé présentant un acide très faible.

Dessiner le montage à réaliser permettant de doser la glycine par pH-métrie. On spécifiera notamment les électrodes à utiliser

Dessiner le montage à réaliser permettant de doser la glycine par conductimétrie. On spécifiera notamment les électrodes à utiliser

Exercice 6 :

- Vous souhaitez acheter un spectrophotomètre pour le laboratoire d'enseignement. Vous hésitez entre trois appareils : le X10, le X100 et le X1000. Vous n'avez pour l'heure aucune préférence mais souhaitez en savoir plus. Proposer un modèle de courrier électronique que vous enverriez au commercial (5 lignes maximum).

- Le spectrophotomètre X1000 vous a particulièrement plus. Vous souhaitez donc vous portez acquéreur mais vous ne disposez pour cela que de 1000 euros alors que le coût de l'appareil est de 1500 euros. Vous ne renoncez pas et souhaitez faire baisser le prix. Proposer un modèle de courrier électronique que vous enverriez au commercial (5 lignes maximum).

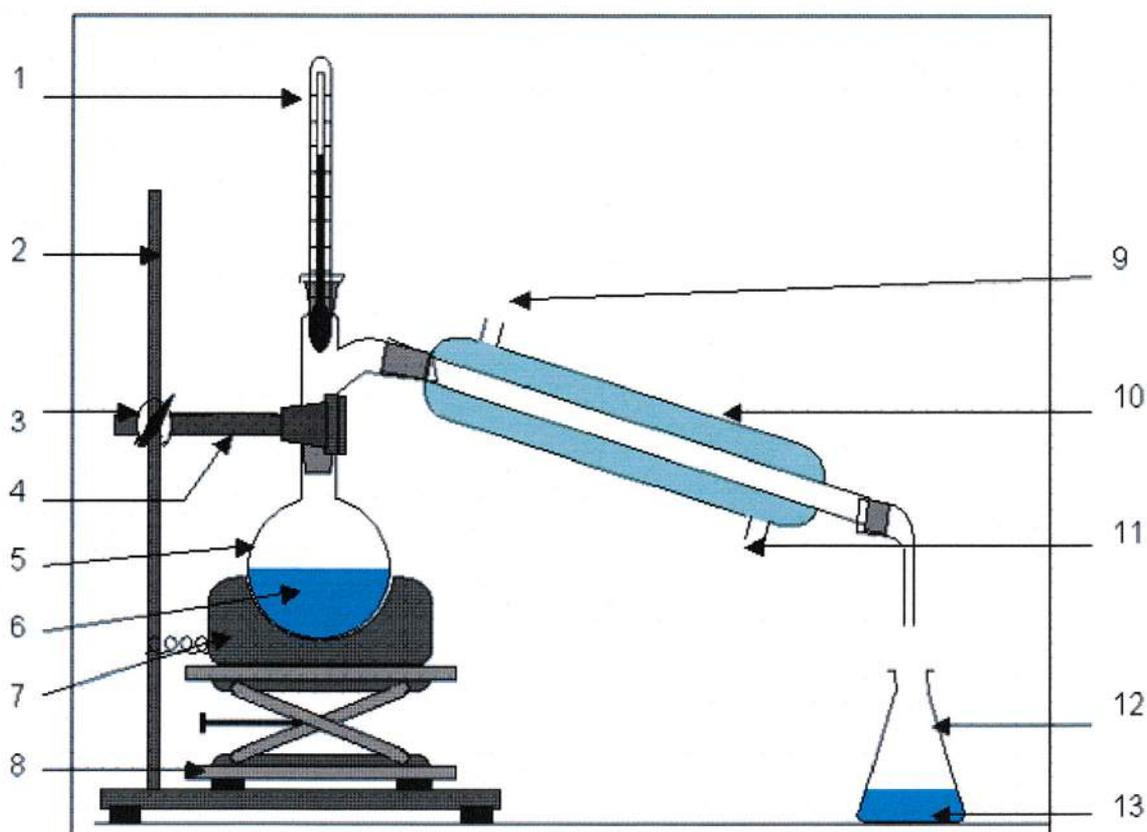
- Le prix reste trop élevé, vous ne pouvez donc pas réaliser cet achat. Proposer un modèle de courrier électronique que vous enverriez au commercial (5 lignes maximum).

II. Chimie organique

Exercice 1

1. Donner le nom des éléments de ce montage numérotés de 1 à 13.

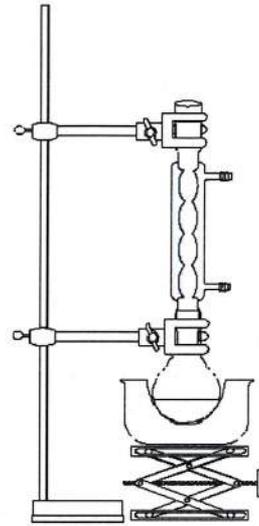
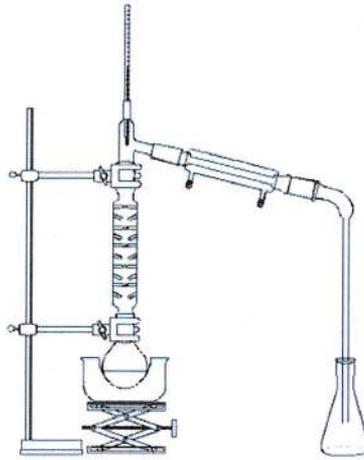
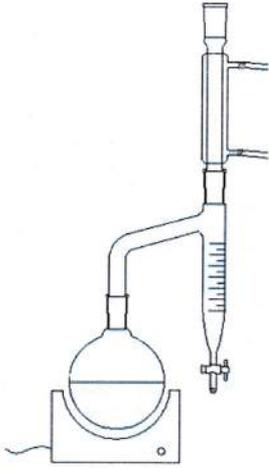
1. _____ ; 2. _____ ; 3. _____ ; 4. _____ ;
5. _____ ; 6. _____ ; 7. _____ ; 8. _____ ;
9. _____ ; 10. _____ ; 11. _____ ; 12. _____ ;
13. _____ ;



2. De quel type de montage s'agit-il ?

Exercice 2

1. Donner le nom des montages suivants :



2. Donner le nom des matériels suivants :



Exercice 3

Un élève souhaite déterminer une température de fusion grâce à un Banc Kofler. Proposer un protocole pour l'utilisation de ce dernier.

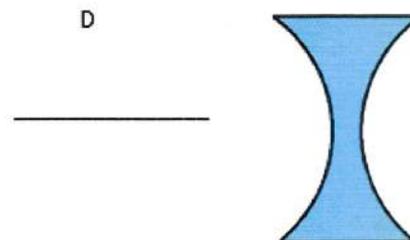
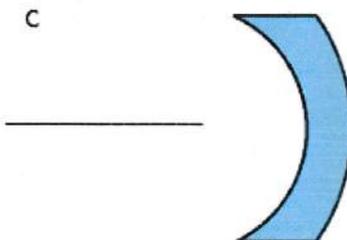
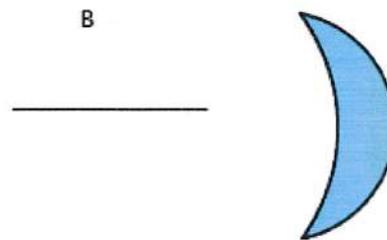
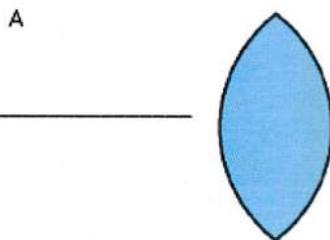
III. Physique

Exercice 1

1. Donner le nom des matériels suivants :

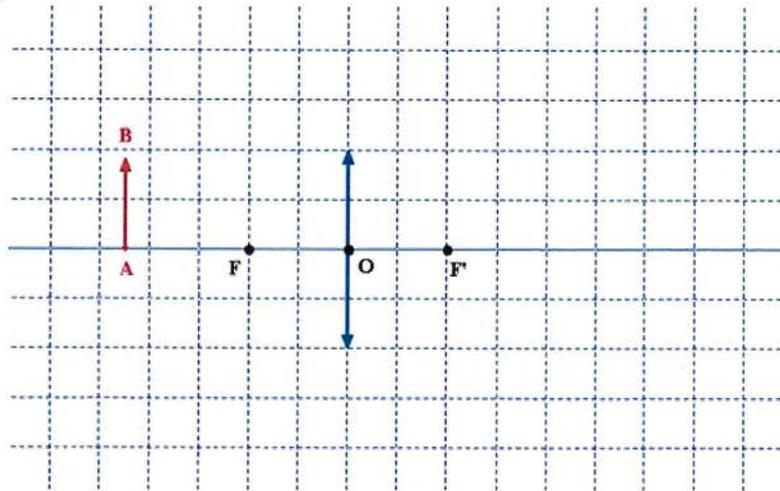


2. Indiquer si les lentilles suivantes sont convergentes ou divergentes :



Justifier votre réponse :

3. Tracer les rayons lumineux (3 maximum) qui permettent d'obtenir l'image de l'objet AB

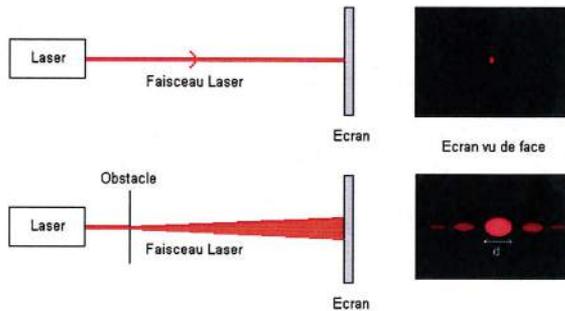
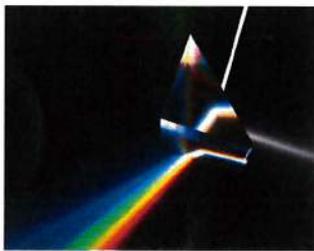


En observant votre construction, indiquer quelle affirmation est correcte parmi les propositions suivantes :

- L'objet est réel et l'image est virtuelle, l'image est renversée par rapport à l'objet.
- L'objet est virtuel et l'image est réelle, l'image est renversée par rapport à l'objet.
- L'objet et l'image sont réels, l'image est renversée par rapport à l'objet.

Exercice 2

Quels sont les phénomènes physiques mis en jeu dans les différentes images ?



Exercice 3

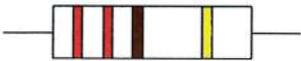
Donner les valeurs des résistances suivantes :

Orange, Orange, Noir, Or :



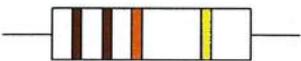
R = _____

Rouge, Rouge, Marron, Or :



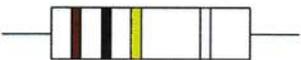
R = _____

Marron, Marron, Orange, Or :



R = _____

Marron, Noir, Jaune, Argent :



R = _____

Jaune, Violet, Rouge, Or :



R = _____

Marron, Bleu, Orange, Argent :



R = _____

Marron, Vert, Marron, Argent :



R = _____

Marron, Noir, Noir, Argent :



R = _____

Tableau du code des couleurs :

Couleur	Noir	Marron	Rouge	Orange	Jaune	Vert	Bleu	Violet	Gris	Blanc
1 ^{er} chiffre	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2 ^{im} e chiffre	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Puissance de 10	10 ⁰	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹
Tolérance		Or ⇒ ± 5%		Argent ⇒ ± 10%		Sans marquage ⇒ ± 20%				

IV. Hygiène et sécurité

Exercice 1

1. Voici la première page de la fiche de sécurité du benzène.



Mise à jour 2011

FICHE TOXICOLOGIQUE

FT 49

Benzène



C_6H_6

Fiche établie par les services techniques et médicaux de l'INRS
(N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot, E. Pasquier)

Numéro CAS
71-43-2

Numéro CE
200-753-7

Numéro Index
601-020-00-8

CARACTÉRISTIQUES

UTILISATIONS [1]

La vente et l'emploi du benzène sont strictement réglementés.

Le benzène et les préparations en renfermant plus de 0,1 % en poids ne doivent pas être mis à la disposition du public (usage contrôlé réservé aux professionnels).

Les carburants échappent à ces limitations ; toutefois la teneur autorisée en benzène dans l'essence sans plomb a été réduite de 5 % à 1 % en volume en 2000.

En milieu professionnel, il est interdit d'employer des dissolvants ou diluants renfermant plus de 0,1 % en poids de benzène sauf lorsqu'ils sont utilisés en vase clos.

Le benzène est largement utilisé dans l'industrie comme intermédiaire de synthèse :
– principalement éthylbenzène, cumène, cyclohexane ;

BENZÈNE

DANGER

H 225 – Liquide et vapeurs très inflammables.
H 350 – Peut provoquer le cancer.
H 340 – Peut induire des anomalies génétiques.
H 372 – Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.
H 304 – Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.
H 319 – Provoque une sévère irritation des yeux.
H 315 – Provoque une irritation cutanée.

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

200-753-7

Selon le règlement CLP.

BENZÈNE

F - Facilement inflammable

T - Toxique

R 45 – Peut causer le cancer.
R 46 – Peut causer des altérations génétiques héréditaires.
R 11 – Facilement inflammable.
R 36/38 – Irritant pour les yeux et la peau.
R 48/23/24/25 – Également toxique : risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.
R 65 – Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion.
S 53 – Éviter l'exposition, se procurer des instructions spéciales avant l'utilisation.
S 45 – En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

200-753-7 – Étiquetage CE.

Selon la directive 67/548/CEE.

a. Que signifie la lettre H devant H225 par exemple ?

b. Que signifie la lettre R devant R45 par exemple ?

c. Que signifie le numéro CAS ?

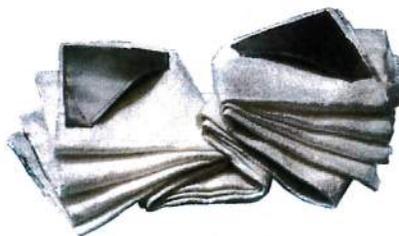
d. Par quel autre produit chimique proposeriez-vous de remplacer ce produit ?

Exercice 2

1. Mentionner de quel type d'extincteur il s'agit :

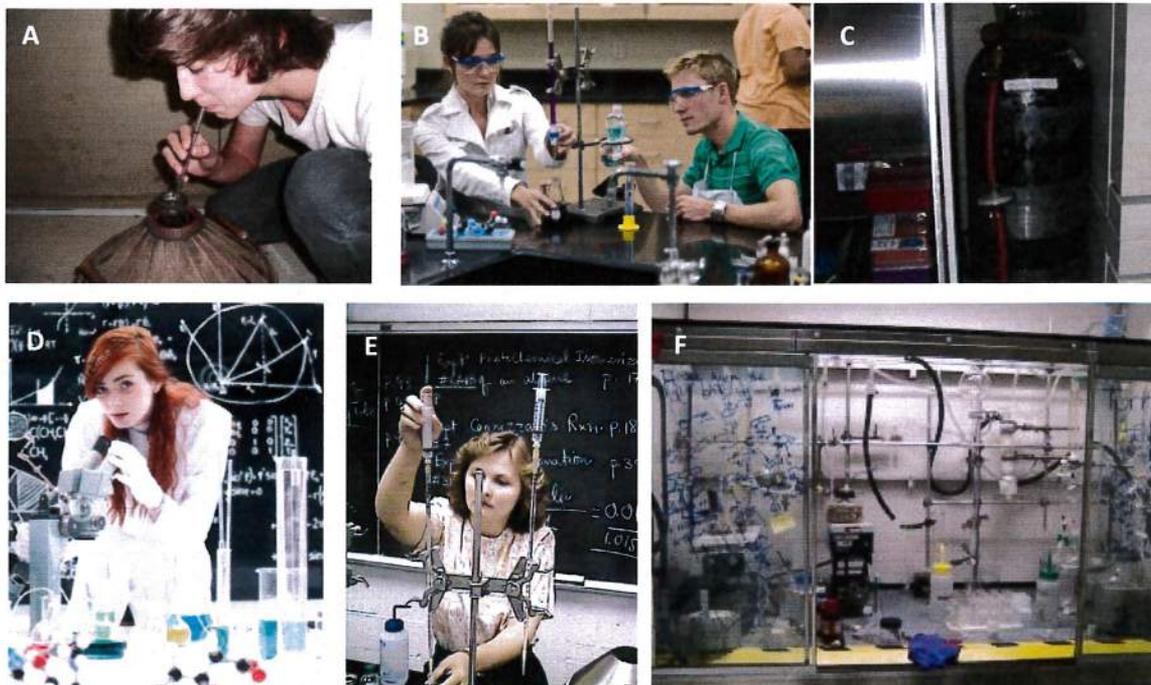


2. Donner le nom des équipements de protection collectifs suivants :



Exercice 3

Décrire les manquements à la sécurité observés dans les images suivantes :



- A : _____ ;
- B : _____ ;
- C : _____ ;
- D : _____ ;
- E : _____ ;
- F : _____ ;

Exercice 4

Après lecture du document 1 ci-dessous :

1. Décrire en quelques mots (2 lignes maximum) le principe de la chimie verte.

2. Proposer un solvant de substitution au THF dans le cas d'une réaction de synthèse d'un magnésien
3. Lequel de ces solvants achèteriez-vous en priorité pour un laboratoire d'enseignement ? Justifier la réponse.
4. Quelle(s) information(s) vous manque(nt)-t-il pour faire définitivement votre choix ?

Document 1

Green Chemistry

The aim of green chemistry is to reduce chemical related impact on human health and virtually eliminate contamination of the environment through dedicated, sustainable prevention programs. Green chemistry searches for alternative, environmentally friendly reaction media and at the same time strives to increase reaction rates and lower reaction temperatures.

The green chemistry concept applies innovative scientific solutions to solve environmental issues posed in the laboratory. Paul T. Anastas, an organic chemist working in the Office of Pollution Prevention and Toxins at the EPA, and John C. Warner developed the **Twelve Principles of Green Chemistry** in 1991. These principles can be grouped into **Reducing Risk** and **Minimizing the Environmental Footprint**.

2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF)

CAS No.: 96-47-9

A Truly Green Alternative to Dichloromethane and Tetrahydrofuran

2-MeTHF is derived from **renewable resources** such as corn cobs and bagasse. When used as an organometallic solvent, 2-MeTHF offers both economical and environmentally friendly advantages over Tetrahydrofuran.



Features & Benefits

- Aprotic polar solvent
 - Resembles Toluene in physical properties
 - Bromo and Iodo Grignards tend to be more soluble in 2-MeTHF where as chloro Grignard reagents tend to be less soluble
- Forms an azeotrope rich with water
 - Can be more easily dried than THF or DCM
- Limited miscibility in water (1.4g/100g at 23°C)
 - Easy separation and recovery from water reduces the waste stream
- Higher boiling point (80°C) compared to THF
 - Higher reaction temperature reduces overall reaction time

- Low heat vaporization
 - Less solvent loss during reaction reflux
 - Saves energy during distillation and recovery

Alternative to Tetrahydrofuran for organometallic reactions

- Grignard
- Reformatskii (Reformatsky)
- Lithiation
- Hydride Reduction
- Metal-Catalyzed Coupling (Heck, Stille, Suzuki)

Alternative to Dichloromethane for biphasic reactions

- Alkylation
- Amidation
- Nucleophilic Substitution Reaction



Cyclopentyl methyl ether (CPME)

CAS No.: 5614-37-9

Environmentally Friendly Alternative to Tetrahydrofuran, tert-Butyl methyl ether (MTBE), 1,4 Dioxane and other ether solvents

CPME provides a green solution for those looking to improve their chemical process by not only minimizing the solvent waste stream, but also improves laboratory safety due to CPME's unique composition which resists the formation of peroxides.



Features & Benefits

- More stable than THF and 2-MeTHF (stabilizer required)
 - Resists peroxide formation
 - Reduces the frequency of peroxide testing
- Novel hydrophobic ether solvent
 - Useful in many organometallic reactions
 - Provides better yields and higher selectivity over THF
- Forms an azeotrope rich with water
 - Can be more easily dried than THF and 2-MeTHF
- Limited miscibility in water (1.1g/100g at 23°C)
 - Easy separation and recovery from water reduces the waste stream
- Higher boiling point (106°C) compared to THF and 2-MeTHF
 - Higher reaction temperature reduces overall reaction time
- Low heat vaporization
 - Less solvent loss during reaction reflux
 - Saves energy during distillation and recovery

CPME applications

Higher optical purity or selectivity were observed

- Asymmetric Michael Alkylation
- Michael addition of R_2CuLi
- Alkylation of chiral amide
- Glycosidation
- Asymmetric hydrogenation of $NaBH_4$
- Hydrosilylation by Ru cat

Nucleophilic reactions

- Amide synthesis by the reaction of acid chloride with amine
- Silylation and desilylation
- Reaction of Carbon anion with aldehyde
- Debenzylation
- Alkylation of amine
- Selective methylation of phenols
- Bromination of alcohol with PBr_3
- Sulfonylchloride synthesis by the reaction of sulfonic acid with PCl_5

Reactions using metals

- Reaction of ketone using $NaBH_4$
- Reaction of acetylenes with $Ti(OR)_4$
- Reaction using n-BuLi or Lithium Diisopropyl Amide
- Radical cyclization of trichloroacetate using Cu cat
- Reduction of ethyl benzoate using Lithium Aluminium Hydride
- Formation of sodium dispersion
- Intramolecular ene reaction using $ZnCl_2$

CPME is a proven alternative to THF, providing better yields and higher selectivity.



Fin de l'épreuve