

Etablissement organisateur :



Session : 2011

Concours Externe

**TECHNICIEN DE RECHERCHE ET DE FORMATION**

**BAP B** – Sciences chimiques Sciences des matériaux

**Spécialité** : Technicien Chimiste (B4X22)

**ADMISSIBILITE**

*Epreuve écrite*

Durée de l'épreuve : 3 heures

Coefficient 3

*Mardi 3 mai 2011*

**Les candidats doivent répondre aux problèmes directement sur le sujet.  
L'usage des calculatrices est autorisé**

N° d'anonymat : 

0	3	0	5			
---	---	---	---	--	--	--

**Le sujet comporte 17 pages et 9 problèmes. Vous répondrez aux problèmes directement sur le sujet. Soyez attentif à faire figurer votre numéro de candidat à l'emplacement prévu.**

### **PROBLEME 1**

1/ Parmi les précautions énumérées ci-dessous, quelles sont celles que vous devez prendre pour préparer une solution de concentration 1M à partir d'acide sulfurique 98% ?. Entourez les propositions que vous choisissez.

- a) Vous mettez un masque
- b) Vous travaillez sous une sorbonne
- c) Vous versez d'abord l'acide puis vous ajoutez de l'eau
- d) Vous versez le produit dans une fiole contenant de l'eau distillée
- e) Vous mettez des gants
- f) Vous mettez des lunettes

2/ Vous assurez la préparation d'une solution d'acide sulfurique 1M pour 3 salles de Travaux Pratiques contenant chacune 20 postes de travail. Sachant que la prochaine manipulation nécessitera 20 mL de cette solution pour chaque poste :

- a) Calculez la quantité totale de solution à préparer.

- b) Quelle masse d'acide sulfurique 98 % faudra t il peser ?

- c) Décrivez le mode opératoire que vous utilisez pour réaliser la solution.

*Données sur l'acide sulfurique 98 % (densité 1,84 ; masse molaire 98g.mol<sup>-1</sup> )*

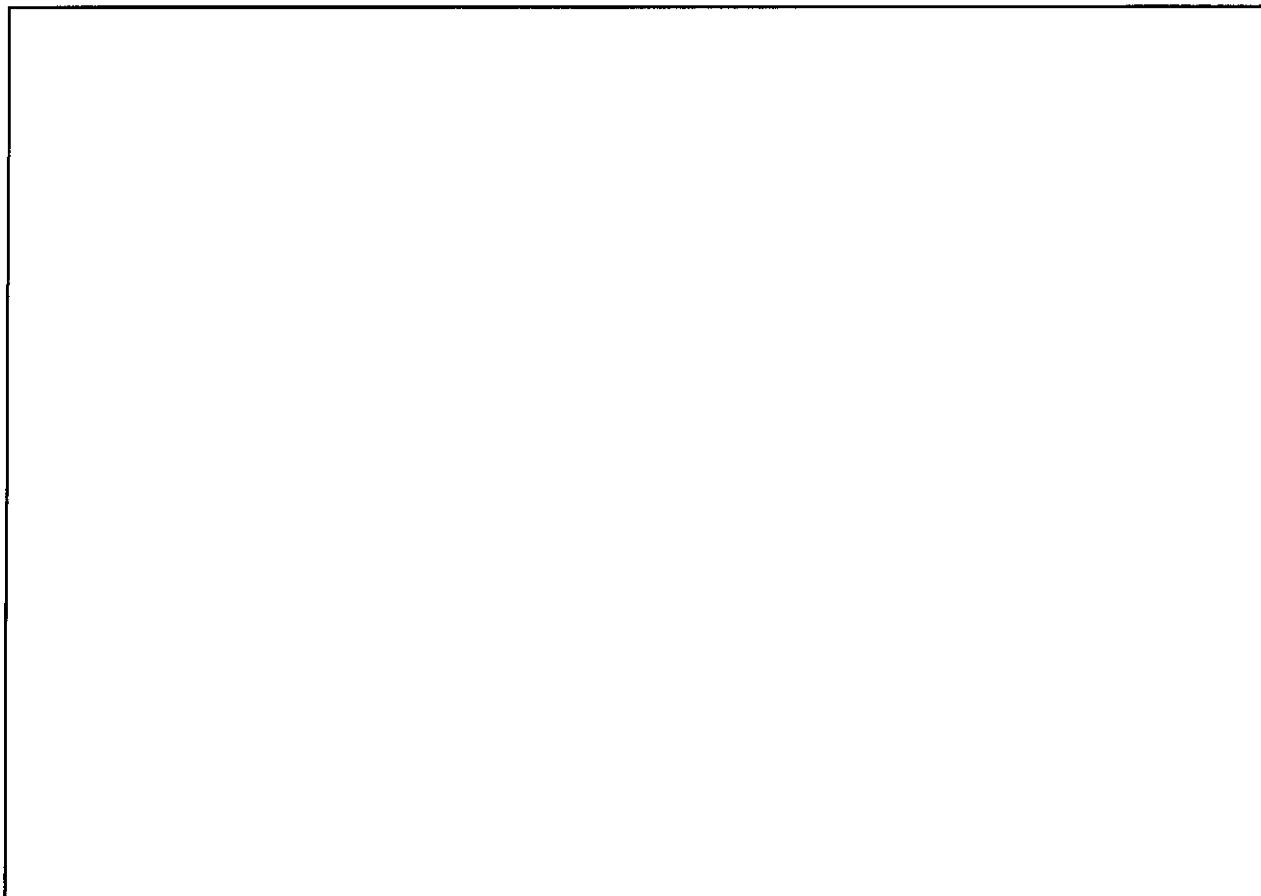
## PROBLEME 2

Pour synthétiser le butanoate de méthyl, on fait réagir l'acide butanoïque avec le méthanol. Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon, on introduit 8,8 g d'acide butanoïque, 3,2 g de méthanol, 2,0 mL d'acide sulfurique et quelques grains de pierre ponce. On chauffe à reflux pendant une heure. Le contenu du ballon est ensuite versé dans de l'eau glacée. On lave trois fois la phase organique avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Après décantation, on obtient 6,2 g de butanoate de méthyl.

1/ Description des conditions expérimentales :

a) Faire le schéma du montage réactionnel et de l'ampoule à décanter.



b) Ecrire l'équation de la réaction se produisant. Quel est le nom de cette réaction ?



c) Quel est le rôle de l'acide sulfurique, du chauffage à reflux, de la pierre ponce ?

d) Indiquer à quoi sert le lavage de la phase organique. A quoi correspond le dégagement gazeux constaté?

2/ La constante d'équilibre de cette réaction est  $K=4,1$ .

a) Dresser le tableau d'évolution du système chimique

b) Déterminer l'avancement final théorique.

c) Calculer le rendement de la réaction par rapport à l'avancement final théorique.

### PROBLEME 3

*L'exercice est un questionnaire à choix multiples. A chaque question peuvent correspondre aucune, une ou plusieurs propositions exactes. Pour chacune des questions, chaque proposition doit être étudiée. Aucune justification n'est demandée. Il s'agit de monoacides de formule générale AH. Le logarithme décimal est noté log. Vous répondrez « VRAI » ou « FAUX » à côté de chaque proposition.*

#### **Question 1**

Une solution aqueuse d'un monoacide a pour concentration  $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $V = 100 \text{ mL}$ .

- a) si la concentration en ion oxonium finale  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , alors la dissociation de l'acide est totale.
- b) si le taux d'avancement final  $\tau_f = 1$  alors l'avancement final  $x_f = 10^{-3} \text{ mol}$ .
- c) si la constante d'acidité de l'acide est  $K_a = 10^{-3}$  et que le pH est 4 alors la concentration en base  $[\text{A}^-]$  est 10 fois supérieure à la concentration en acide conjugué  $[\text{AH}]$ .
- d) si  $\tau_f = 0,5$  alors le nombre de mole d'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  final est  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_f = 0,25 \text{ mol}$ .

#### **Question 2**

Parmi les couples acide/base ci-dessous, quel est ou quels sont, celui ou ceux correctement écrit(s) ?

- a)  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_3\text{O}^+$
- b)  $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$
- c)  $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{HO}^-$
- d)  $\text{HO}^- / \text{H}_3\text{O}^+$

### Question 3

La relation qui relie le pH d'une solution d'acide faible HA au  $pK_a$  du couple HA/A<sup>-</sup> peut toujours s'écrire :

- a)  $pka = pH + \log([A^-]/[AH])$
- b)  $pH = pka - ([AH]/[A^-])$
- c)  $pka = pH + \log([A^-].[H_3O^+]/[HA])$
- d)  $pH = pka + \log([A^-]/[H_3O^+])$

### Question 4

Soit une solution d'acide HA dont le  $pK_a$  du couple associé vaut 4,2 :

- a) l'espèce A<sup>-</sup> prédomine pour pH = 6,2.
- b) l'espèce HA prédomine pour pH = 5,5.
- c) les espèces A<sup>-</sup> et HA sont en quantité égale à pH = 4,2.
- d) aucune des espèces A<sup>-</sup> et HA ne prédomine à pH = 7,0.

### Question 5

Une base est une espèce chimique capable:

- a) d'accepter un proton.
- b) de céder un électron.
- c) de céder un proton.
- d) d'accepter un électron.

### Question 6

Soit la réaction d'équation bilan :  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

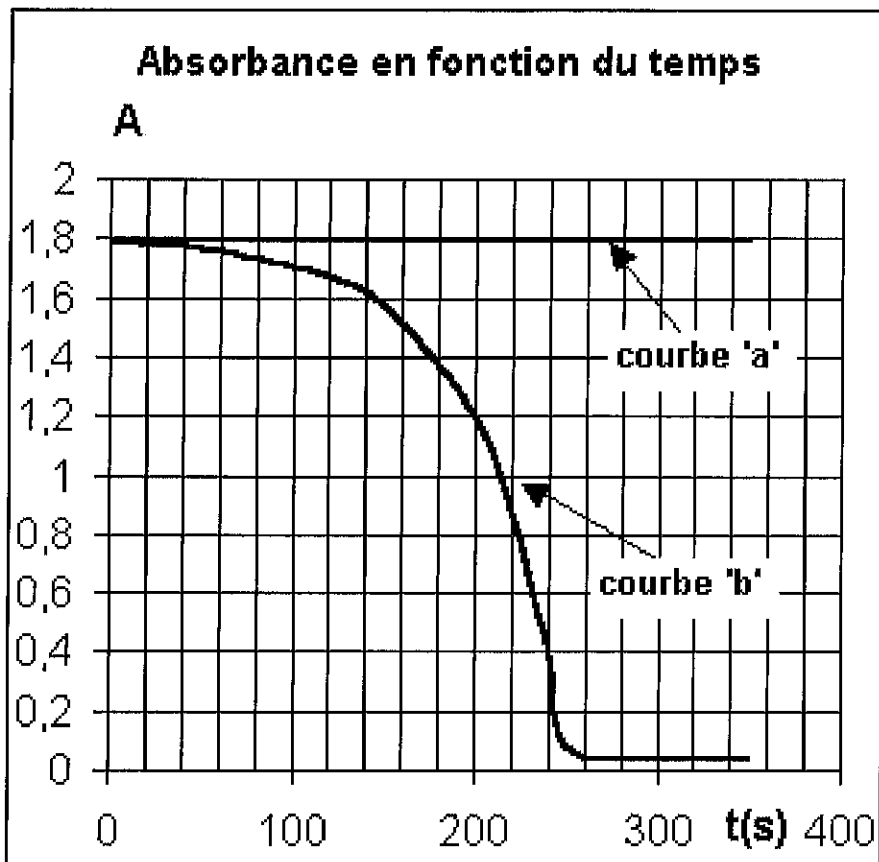
- a) elle correspond à la réaction entre un acide et une base.
- b) la constante associée vaut  $10^{-14}$  à 25°C.
- c) elle est appelée réaction d'autoprotolyse de l'eau.
- d) elle n'a lieu que dans l'eau pure.

### PROBLEME 4

L'énergie lumineuse absorbée par une espèce colorée dépend de la longueur d'onde utilisée. Un spectrophotomètre, une fois réglé, donne une mesure de cette absorption par l'intermédiaire d'une grandeur numérique sans dimension : l'absorbance  $A$ . En général, l'absorbance est proportionnelle à la concentration molaire de l'absorbant :  $A = k.C$ . Un technicien veut suivre au spectrophotomètre la réaction en milieu acide entre les ions  $MnO_4^-$  (qui donnent à la solution une couleur violette) et les molécules (incolores) d'acide oxalique  $H_2C_2O_4$ .

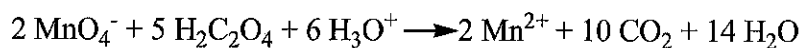
1/ Il place dans le spectrophotomètre une cuve contenant :  $V_1 = 1,0$  mL de permanganate de potassium ( $K^+$ ,  $MnO_4^-$ ) de concentration  $C_1 = 2,0 \times 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ,  $V_2 = 0,5$  mL d'acide sulfurique de concentration  $C_2 = 0,5$  mol.L $^{-1}$  et  $V_3 = 1,0$  mL d'eau. Cette cuve est traversée par un faisceau lumineux adéquat.

- a) L'appareil délivre la courbe (a) de la figure ci-après représentative des valeurs d'absorbance au cours de temps. Quelle est l'espèce concernée par cette mesure ?



b) Déterminer la valeur du coefficient k.

2/ Il remplace la cuve par une autre contenant  $V_1 = 1$  mL de permanganate de potassium à  $C_1 = 2,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>,  $V_2 = 0,5$  mL d'acide sulfurique à  $C_2 = 0,5$  mol.L<sup>-1</sup> et il ajoute  $V_3 = 1,0$  mL d'une solution d'acide oxalique à  $C_3 = 5,0 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> à la date  $t=0$ . L'appareil trace alors la courbe (b) de la figure 1, représentative de l'évolution de la réaction totale d'équation bilan :



a) Quelle est l'espèce concernée par cette mesure ?

b) Quelle information donne le graphe (b) sur cette espèce ?

c) Démontrer que l'acide oxalique est l'espèce réductrice de l'équation bilan.



3/Etude cinétique de la réaction :

- a) Donner la définition de la vitesse volumique « v » de la réaction au temps t .

- b) Etablir un tableau d'avancement en mol.L<sup>-1</sup> dans lequel on n'inscrira que les espèces MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et Mn<sup>2+</sup> .

- c) Exprimer la vitesse volumique de disparition des ions permanganates MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>  $\frac{\partial[MnO_4^-]}{\partial t}$  en fonction de « v ».

- d) Exprimer la vitesse d'apparition des ions Mn<sup>2+</sup>  $\frac{\partial[Mn^{2+}]}{\partial t}$  en fonction de « v »

4/ Le spectrophotomètre calcule aussi la dérivée de l'absorbance A, et fournit la grandeur X définie par :

$$X = -100 \frac{\partial A}{\partial t}$$

Les valeurs de X exprimées en  $\text{min}^{-1}$  sont portées dans le tableau incomplet ci dessous.

t (s)	100	130	150	170	190	195	200
X ( $\text{min}^{-1}$ )	9,7	13,4		37,4	53,9	63,0	75

a) Exprimer X en fonction de la vitesse « v ».

b) Expliquer comment on peut évaluer numériquement X à une date donnée à partir de la courbe (b) de la figure 1 : Compléter la case vide du tableau puis calculer « v » au même instant.

c) Au vu du tableau, dire comment évolue la vitesse « v » au cours du temps.

5/ Ici un des produits de la réaction, l'ion manganèse  $Mn^{2+}$ , catalyse la réaction.

a) Quel est le rôle d'un catalyseur ?

b) Deux paramètres antagonistes d'évolution de la vitesse  $v$  entrent en compte : L'un est la concentration en catalyseur (dont l'augmentation permet d'accélérer la réaction). Quel est l'autre ?

### PROBLEME 5

On dispose d'une solution  $S_1$  contenant des ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$ . Pour déterminer la concentration en ions  $Cu^{2+}$  de  $S_1$ , on utilise un dosage qui met en jeu deux réactions successives.

1/ Protocole expérimental :

On prélève un volume  $V_1 = 20,0$  mL de la solution  $S_1$  que l'on place dans un erlenmeyer, on ajoute une solution d'iodure de potassium ( $K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$ ) **(réaction 1)**

On dose ensuite le diode formé  $I_{2(aq)}$  par une solution de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$ ) **(réaction 2)**

L' erlenmeyer est placé sous une burette contenant la solution de thiosulfate de sodium telle que  $[S_2O_3^{2-}_{(aq)}] = 0,40$  mol.L<sup>-1</sup>. L'équivalence est repérée grâce à la décoloration d'empois d'amidon ajouté. Le volume de solution de thiosulfate de sodium ajouté est alors  $V_E = 12,4$  mL.

On donne les 3 couples redox suivants :  $I_2/I^-$ ,  $Cu^{2+}/Cu^+$  et  $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$

- a) Pour chacune des réactions, écrire les demi équations électroniques et l'équation bilan .

- b) Quelques questions sur cette méthode de dosage.

- b-1) Dans la réaction (1), il est nécessaire que l'ion iodure  $I^-_{(aq)}$  soit en excès par rapport aux ions cuivre  $Cu^{2+}_{(aq)}$  . Justifier cette nécessité. **On considérera que cette condition est vérifiée par la suite.**

- b-2) La méthode proposée constitue-t-elle un dosage direct ou indirect des ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$  ? Justifier votre réponse.

## 2/ Exploitation du dosage.

On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement.

- a) Quelle relation lie les quantités de diiode  $I_2$  et d'ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  ayant réagi à l'équivalence ?

b) Quelle relation lie les quantités de diiode  $n_{I_2}$  et d'ions cuivre  $n_{Cu^{2+}}$  mises en jeu lors de la réaction (1) ?

c) En déduire la concentration  $[Cu^{2+}]$  de la solution  $S_1$  en ion cuivre (II).

3/ Validité des dosages.

a) Préparation de la solution  $S_1$ .

En réalité, la solution  $S_1$  a été préparée par dissolution de sulfate de cuivre pentahydraté solide ( $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ ) de masse molaire  $M = 249,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Une masse  $m = 15,6 \text{ g}$  de ce produit est utilisée pour préparer un volume  $V = 250 \text{ mL}$  de solution, déterminer la concentration en ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$  de cette solution.

b) Conclure sur la validité des dosages effectués précédemment en justifiant la réponse.

### PROBLEME 6

La déshydratation du 2-méthylbutan-2-ol (A) conduit en milieu acide à deux dérivés (B et B') de même formule brute  $C_5H_{10}$

1/ Etude de la réaction chimique.

- a) Ecrire la réaction chimique en donnant les formules développées des composés A, B et B'.

- b) Nommer B et B'. Quelle relation existe-t-il entre eux ? Comment les différencier sur le plan de la nomenclature ?

- c) A quelles familles de composés chimiques A, B et B' appartiennent-ils ?

## 2/ Protocole expérimental :

Pour réaliser cette déshydratation, on introduit du 2-méthylbutan-2-ol dans un ballon, et on ajoute progressivement de l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à  $8 \text{ mol.L}^{-1}$  ainsi que quelques grains de pierre ponce.

- a) Ecrire la configuration électronique de l'atome de phosphore. On rappelle que le numéro atomique de l'élément Phosphore est 15.

- b) Proposer une structure de Lewis de l'acide orthophosphorique. Préciser sa géométrie autour de l'atome de phosphore dans le cadre du modèle de la VSEPR (parfois appelé modèle de Gillespie).

## PROBLEME 7

1/ Que signifient les symboles suivants :


2/ Le laboratoire dispose de bidons de récupération pour les déchets chimiques. Indiquez par une croix dans le tableau l'endroit où vous jetez les solutions suivantes :

	Composé	Métaux lourds	Solvants halogénés	Solvants non halogénés	Evier
1	Dichlorométhane				
2	Acétone				
3	Acide Nitrique 63 %				
4	Ethylamine 10 <sup>-2</sup> M				
5	Sulfate de cuivre 10 <sup>-4</sup> M				
6	Permanganate de potassium				
7	Sodium solide				
8	Mélange dichlorométhane/acétone				
9	Acide acétique glacial				
10	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>				



3/ Quelles sont les précautions à prendre avant l'élimination des composés dont les numéros sont les suivants :

3	
4	
6	
7	
9	

### **PROBLEME 8**

**Le GasBadge® Plus est un détecteur de gaz personnel. Traduire un extrait de la notice :**

GasBadge® Plus is a two-year, maintenance-free, single gas monitor ideal for personal protection from unsafe levels of carbon monoxide, hydrogen sulfide, oxygen, nitrogen dioxide or sulfur dioxide. The unit's compact size and light weight allow it to be worn comfortably with a variety of clip attachments, and the top-mounted sensor provides continuous and unobstructed protection even when placed in a shirt pocket.

The rugged enclosure is extremely durable and resistant to water and radio frequency interference. A protective concussion-proof overmold protects the unit from extreme abuse in a variety of harsh industrial environments. The large LCD display features a graphical interface and can be set up to show direct gas readings or just the gas type.

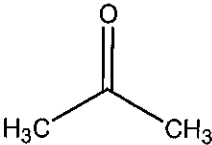
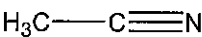
--

## PROBLEME 9

1/ Convertir les données suivantes dans le système d'unités internationales

1 nanomole	
1 cm <sup>3</sup>	
1 microseconde	
1 picogramme	
1 décamètre	

2/ Complétez le tableau ci-dessous :

Formule chimique	Formule semi-développée	Nom
		Acide benzoïque
		
		Ether diéthylique
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		
		Méthanoate de butyl
		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
		Anhydride acétique
		Sulfate de baryum
	