

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE, DE  
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

**UNIVERSITE LILLE 2 – DROIT ET SANTE  
SESSION 2011**

**CONCOURS EXTERNE DE TECHNICIEN  
BAP B  
« TECHNICIEN CHIMISTE »**

**EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE**

**Mercredi 13 avril 2011**

*Durée : 3 heures.  
Coefficient : 3*

*Pages numérotées de 1 à 16. Les candidats sont invités à vérifier la présence de la totalité des pages.*

*L'usage de toute calculatrice est strictement interdit. Les questions sont à traiter directement sur le sujet.*

## A. Atome

**Question 1.** Déterminer la configuration électronique des espèces suivantes. Y-a-t-il des espèces isoélectroniques ?

Atomes : B, Fe, Ar  
Ions :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$

B :

Fe :

Ar :

$\text{Ca}^{2+}$  :

$\text{S}^{2-}$  :

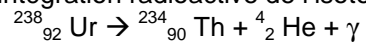
$\text{Br}^-$  :

Espèces isoélectroniques :

Indiquer sur le tableau la dénomination des familles d'éléments des colonnes dans les quatre cases correspondantes.

|                      |                  |                      |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                  |                  |                  |                  |       |  |  |                  |  |
|----------------------|------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|--|--|------------------|--|
|                      |                  |                      |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                  |                  |                  |                  |       |  |  |                  |  |
|                      |                  |                      |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                  |                  |                  |                  |       |  |  |                  |  |
| <sup>1</sup> H       | II A             |                      |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                  |                  |                  |                  |       |  |  | <sup>2</sup> He  |  |
| <sup>3</sup> Li      | <sup>4</sup> Be  |                      |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                  |                  |                  |                  |       |  |  | <sup>10</sup> Ne |  |
| <sup>11</sup> Na     | <sup>12</sup> Mg | Éléments du groupe d |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                  |                  |                  |                  |       |  |  |                  |  |
|                      |                  | III B                | IV B             | V B              | VI B             | VII B            | VIII             |                  |                  |                   |                   | IB                | II B              | III A            | IV A             | V A              | VI A             | VII A |  |  |                  |  |
| <sup>19</sup> K      | <sup>20</sup> Ca | <sup>21</sup> Sc     | <sup>22</sup> Ti | <sup>23</sup> V  | <sup>24</sup> Cr | <sup>25</sup> Mn | <sup>26</sup> Fe | <sup>27</sup> Co | <sup>28</sup> Ni | <sup>29</sup> Cu  | <sup>30</sup> Zn  | <sup>31</sup> Ga  | <sup>32</sup> Ge  | <sup>33</sup> As | <sup>34</sup> Se | <sup>35</sup> Br | <sup>36</sup> Kr |       |  |  |                  |  |
| <sup>37</sup> Rb     | <sup>38</sup> Sr | <sup>39</sup> Y      | <sup>40</sup> Zr | <sup>41</sup> Nb | <sup>42</sup> Mo | <sup>43</sup> Tc | <sup>44</sup> Ru | <sup>45</sup> Rh | <sup>46</sup> Pd | <sup>47</sup> Ag  | <sup>48</sup> Cd  | <sup>49</sup> In  | <sup>50</sup> Sn  | <sup>51</sup> Sb | <sup>52</sup> Te | <sup>53</sup> I  | <sup>54</sup> Xe |       |  |  |                  |  |
| <sup>55</sup> Cs     | <sup>56</sup> Ba | <sup>57</sup> La     | <sup>72</sup> Hf | <sup>73</sup> Ta | <sup>74</sup> W  | <sup>75</sup> Re | <sup>76</sup> Os | <sup>77</sup> Ir | <sup>78</sup> Pt | <sup>79</sup> Au  | <sup>80</sup> Hg  | <sup>81</sup> Tl  | <sup>82</sup> Pb  | <sup>83</sup> Bi | <sup>84</sup> Po | <sup>85</sup> At | <sup>86</sup> Rn |       |  |  |                  |  |
| <sup>87</sup> Fr     | <sup>88</sup> Ra | <sup>89</sup> Ac     |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                  |                  |                  |                  |       |  |  |                  |  |
| Éléments du groupe f |                  |                      |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                   |                  |                  |                  |                  |       |  |  |                  |  |
| <sup>58</sup> Ce     | <sup>59</sup> Pr | <sup>60</sup> Nd     | <sup>61</sup> Pm | <sup>62</sup> Sm | <sup>63</sup> Eu | <sup>64</sup> Gd | <sup>65</sup> Tb | <sup>66</sup> Dy | <sup>67</sup> Ho | <sup>68</sup> Er  | <sup>69</sup> Tm  | <sup>70</sup> Yb  | <sup>71</sup> Lu  |                  |                  |                  |                  |       |  |  |                  |  |
| <sup>90</sup> Th     | <sup>91</sup> Pa | <sup>92</sup> U      | <sup>93</sup> Np | <sup>94</sup> Pu | <sup>95</sup> Am | <sup>96</sup> Cm | <sup>97</sup> Bk | <sup>98</sup> Cf | <sup>99</sup> Es | <sup>100</sup> Fm | <sup>101</sup> Md | <sup>102</sup> No | <sup>103</sup> Lw |                  |                  |                  |                  |       |  |  |                  |  |

**Question 2.** Soit la réaction de désintégration radioactive de l'isotope 238 de l'uranium.



a) Définir le terme « isotope ».

b) Que signifient les chiffres 238 et 92 pour l'uranium ? Définitions de ces grandeurs caractéristiques.

c) Quel est le type de radioactivité mise en œuvre ? Comment arrêter ce rayonnement ?

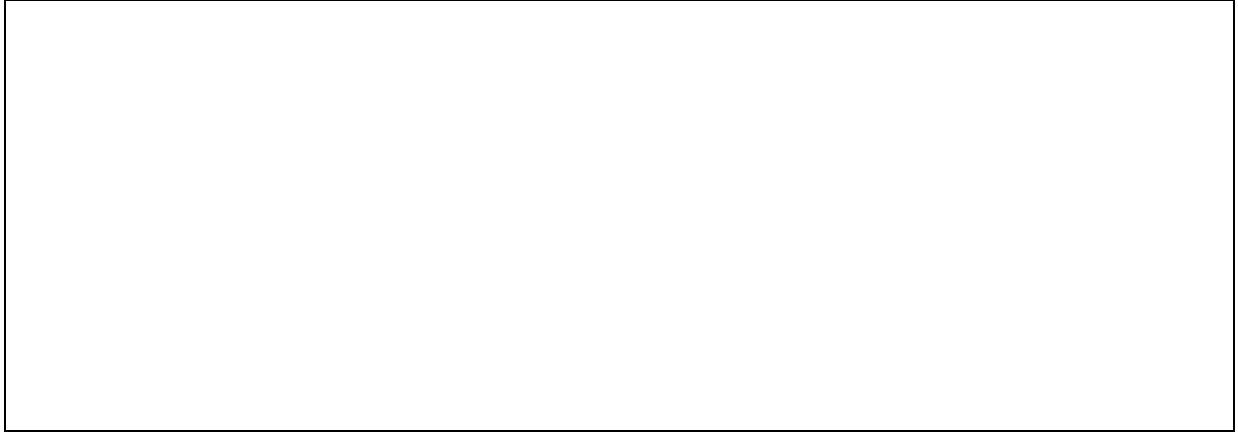
d) Quelle est la loi de décroissance radioactive ? Comment définiriez-vous la période d'un radioélément ?

## B. Solutions aqueuses

### Question 1. pHmétrie

On réalise la titration de 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1M) à l'aide d'une solution de soude NaOH (0,1M). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

- a) Faire le schéma du dispositif expérimental.



- b) Ecrire la réaction de dosage correspondante.




- c) Définir l'équivalence du dosage. Calculer le volume équivalent de soude nécessaire pour doser la solution d'acide.



- d) Calculer et justifier la valeur du pH aux points caractéristiques suivants :
- temps initial  $t_0$
  - à l'équivalence
  - après l'équivalence pour un volume de soude de 30 mL.



e) Donner l'allure de la courbe de dosage et indiquer les points caractéristiques du dosage.



**Question 2. Solubilité**

Une solution saturée en hydroxyde de nickel,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , présente un pH égal à 9,2 à 298 K. Le produit ionique de l'eau vaut  $10^{-14}$  à cette température.

a) Ecrire la réaction de solubilisation de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .



b) Calculer la solubilité de cet hydroxyde.



### Question 3. Oxydoréduction

Le principe de l'éthylotest est basé sur une réaction d'oxydoréduction. L'appareil contient un tube de verre rempli de dichromate de potassium solide ( $K_2Cr_2O_7$ ) acidifié. Lorsqu'une personne a consommé de l'alcool, de l'éthanol passe de son sang dans l'air de ses poumons. Si elle souffle dans un éthylotest, l'éthanol contenu dans son haleine sera oxydé en acide éthanoïque par les ions dichromates, de couleur orange, qui se transformeront alors en ions chrome (III) de couleur verte.

- a) Identifier les couples redox impliqués.

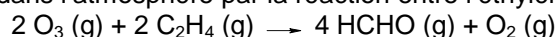
- b) Equilibrer les demi-équations de chaque couple.

- c) Ecrire la réaction globale.

### C. Cinétique

#### Question 1

Le formaldéhyde se forme dans l'atmosphère par la réaction entre l'éthylène et l'ozone selon :



| Essai | $[\text{O}_3]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | $[\text{C}_2\text{H}_4]_0$ (mol.L <sup>-1</sup> ) | vitesse initiale (en mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|-------|---|---|---|
| 1     | $0,5 \cdot 10^{-7}$                     | $1 \cdot 10^{-8}$                                 | $1 \cdot 10^{-12}$  |
| 2     | $1,5 \cdot 10^{-7}$                     | $1 \cdot 10^{-8}$                                 | $3 \cdot 10^{-12}$  |
| 3     | $1 \cdot 10^{-7}$                       | $2 \cdot 10^{-8}$                                 | $4 \cdot 10^{-12}$  |

a) A partir des vitesses initiales obtenues, déduire les ordres partiels respectifs de  $\text{O}_3$  et de  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

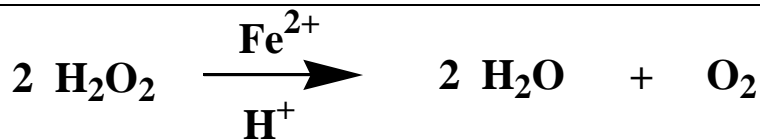
b) Calculer l'ordre global de la réaction.

#### Question 2

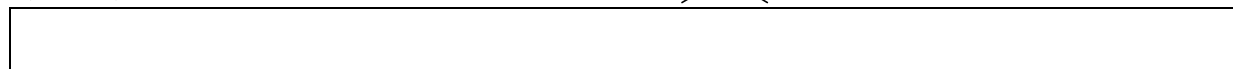
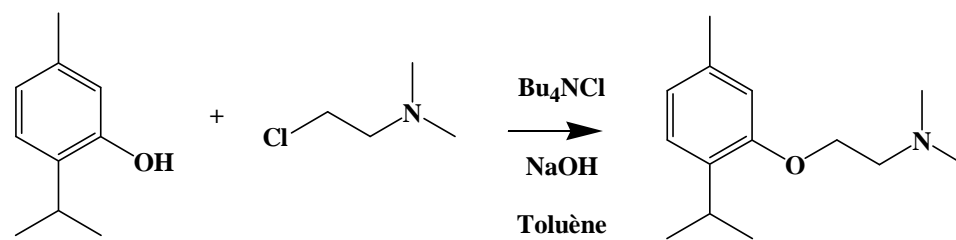
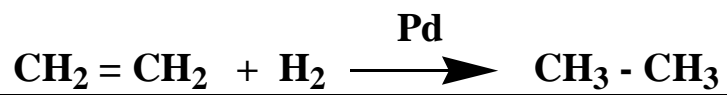
a) Qu'est ce qu'un catalyseur ?

b) Préciser la différence entre les mécanismes de catalyse homogène et hétérogène.

c) Dans les réactions suivantes, indiquer le mécanisme de catalyse impliquée







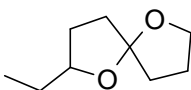
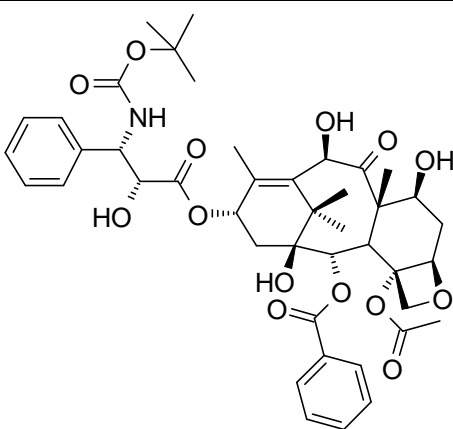
## D. Chimie organique

### Question 1

Le chalcogran, antiappétant chez les insectes, et le taxotère, un anticancéreux, ont les structures planes données ci-dessous.

a) Donner la définition d'un carbone asymétrique :

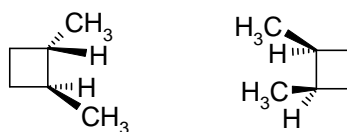
b) Indiquer dans le tableau le nombre de carbones asymétriques, le nombre de stéréoisomères possible ainsi que les fonctions caractéristiques présentes.

|  | Nombre de carbones asymétriques | Nombre de stéréoisomères possibles | Fonctions chimiques caractéristiques |
|--|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| <br><b>Chalcogran</b> |                                 |                                    |                                      |
| <br><b>Taxotère</b> |                                 |                                    |                                      |

**Question 2.** Indiquer la relation de stéréoisométrie des couples de molécules ci-dessous : sont-elles identiques, énantiomères ou diastéréoisomères ?



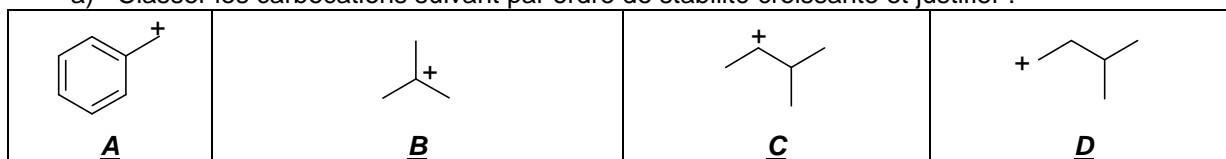
**Couple 1**



**Couple 2**

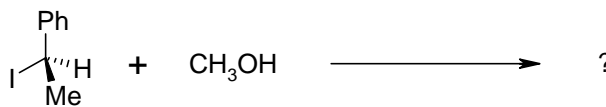
**Question 3.**

a) Classer les carbocations suivant par ordre de stabilité croissante et justifier :



|                        |                      |
|------------------------|----------------------|
| <b>Classement :</b>    | 1-<br>2-<br>3-<br>4- |
| <b>Justification :</b> |                      |

b) Soit la réaction de substitution nucléophile suivante :



Sachant que la vitesse de la réaction ne dépend que de la concentration en dérivé halogéné, en déduire :

- la nature de la réaction mise en jeu

|  |
|--|
|  |
|--|

- le nombre de produits obtenus.

|  |
|--|
|  |
|--|

Dessiner le(s) produit(s) obtenu(s). Le milieu final a-t-il une activité optique ? Justifier en décrivant le mécanisme de la réaction.

|  |
|--|
|  |
|--|

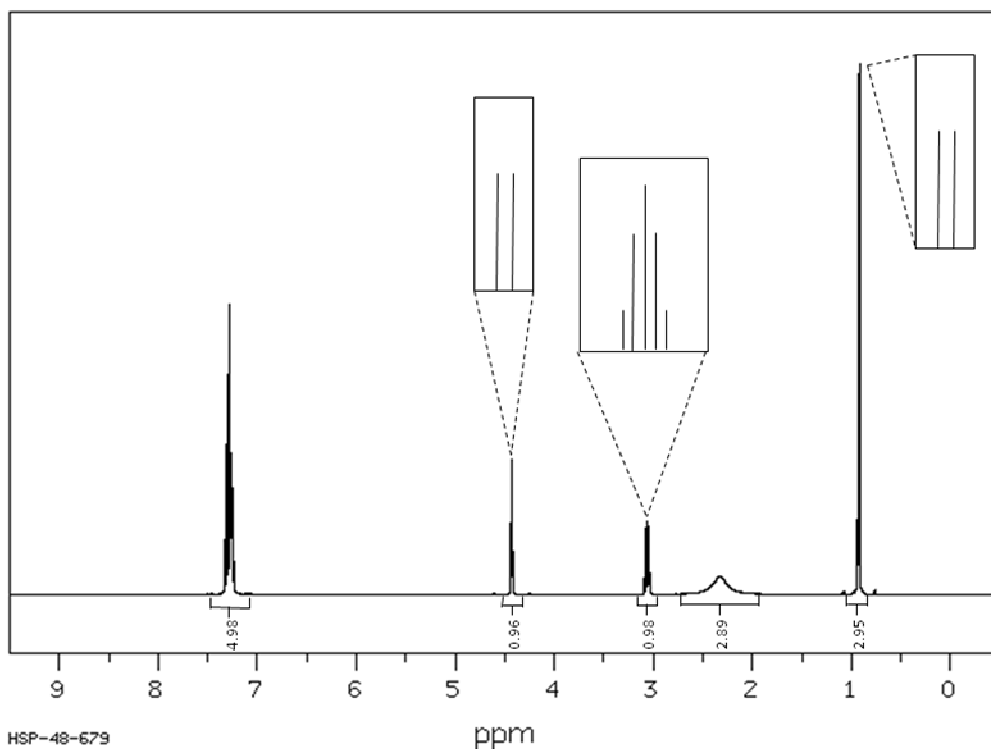
**Question 3.**

On étudie le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la molécule de (1*S*,2*R*)-(+)-2-amino-1-phényl-1-propanol dans le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ .

- a) Dessiner la molécule en respectant les stéréochimies indiquées.

- b) Attribuer les signaux RMN  $^1\text{H}$  de la molécule en complétant le tableau ci-dessous avec les déplacements chimiques et les multiplicités quand cela est possible :

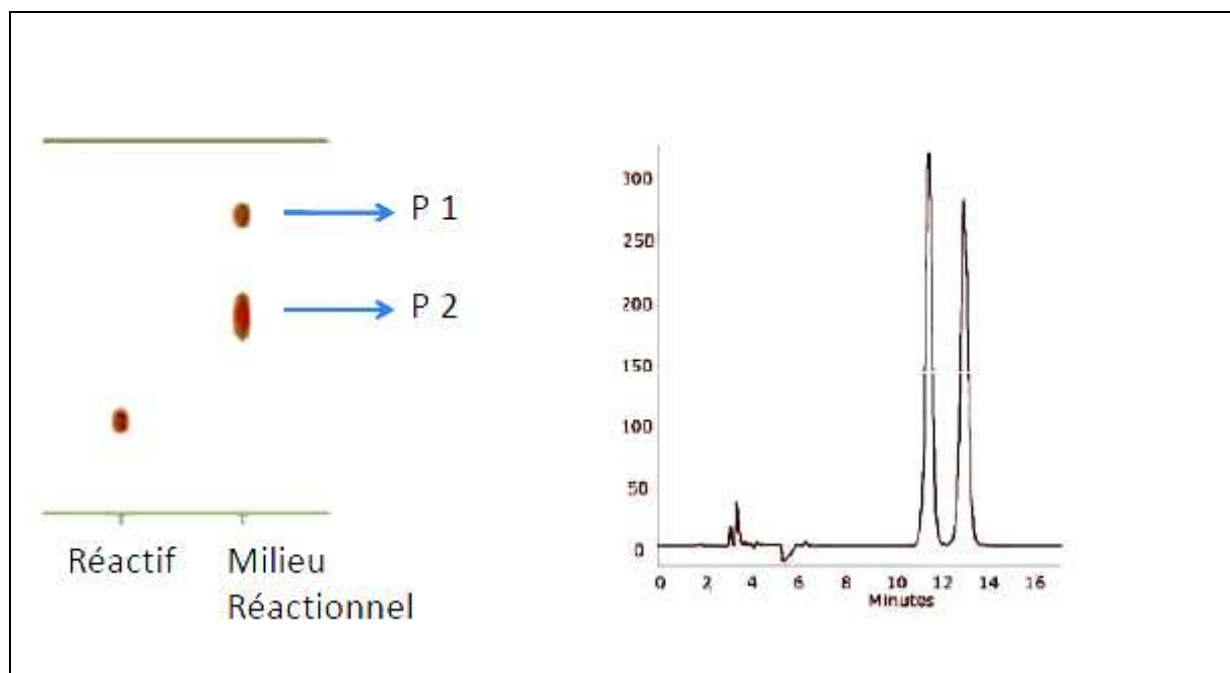
| Déplacement chimique $\delta$<br>(ppm) | Multiplicité | Attribution |
|--|--------------|-------------|
|  |              |             |
|  |              |             |
|  |              |             |
|  |              |             |
|  |              |             |
|  |              |             |



- c) Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la molécule sera-t-il modifié si l'on inverse la stéréochimie :
- d'un des deux carbones asymétriques ?  OUI  NON
  - des deux carbones asymétriques ?  OUI  NON

**Question 4.**

Le suivi d'une réaction mettant en jeu un réactif A est réalisé sur CCM (plaque de silice) et en HPLC phase inverse (colonne C18). On observe la formation de 2 produits P1 et P2. Identifier les pics de P1 et P2 sur le chromatogramme HPLC.



## E. Cahier de laboratoire

- Quel est son rôle dans le laboratoire ? Quelles sont les informations à inscrire ?

- Traduction d'un mode opératoire de publication (Eur J Org Chem **2002**, 2508)

**Methoxymethoxy (MOM)-Protected Benzyl Alcohols:** The acetal (25 mmol) was added to a solution of *sec*-butyllithium (25 mmol) and *N,N,N',N'',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDTA; 5.2 mL, 4.3 g, 25 mmol) in tetrahydrofuran (35 mL) and cyclohexane (15 mL) kept in a dry ice bath. After 2 h at  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the mixture was poured onto an excess of freshly crushed pieces of solid carbon dioxide. After evaporation of the volatiles, the residue was taken up in water and washed with dichloromethane ( $2 \times 25\text{ mL}$ ). The aqueous phase was acidified to pH 1 with hydrochloric acid (1.0 M) and extracted with diethyl ether ( $3 \times 25\text{ mL}$ ). The combined organic layers were dried and the solvents evaporated. The product was purified by crystallization.

Quelle précaution expérimentale non spécifiée dans le mode opératoire vous semble nécessaire ?

Avec quel matériel allez-vous

- mesurer le volume de PMDTA (volume du récipient) ?

- mesurer le volume de cyclohexane (volume du récipient) ?

- effectuer l'extraction (volume du récipient) ?

- évaporer les solvants ?

Calculer

- la densité du PMDTA

- le volume de s-BuLi à prélever sachant que la solution commerciale est à 2,0M dans le cyclohexane

Comment préparer une solution de HCl 1,0M à partir de la solution commerciale à 37% ?

## F. Sécurité

**Question 1.** Citer trois équipements de protection individuelle.

a.

b.

c.

**Question 2.** Que faire vis-à-vis d'un feu de solvants, papier, sodium, feu sur un individu ?

Solvant :

Papier :

Sodium :

Individu :

**Question 3.** Faut-il protéger les installations sous vide ? sous pression ? lesquelles et comment ?

**Question 4.** On dispose au laboratoire de plusieurs containers pour la gestion des déchets

- A : Container pour déchets aqueux
- B : Container pour déchets organiques
- C : Container pour déchets organiques chlorés
- D : Evier



Dans quel container élimineriez-vous les produits suivants

Méthanol :

Acétone :





Dichlorométhane :

Solution de  $\text{KMnO}_4$  :

Acide nitrique :

Solution de  $\text{NaOH}$  0,1M :

**Question 5.** Donner la signification de symboles chimiques suivants

|  |  |   |  |
|--|--|---|--|
|  |  |  |  |
|  |  |   |  |