

CONCOURS EXTERNE D'ACCES AU CORPS DES TECHNICIENS
DE RECHERCHE ET DE FORMATION DU MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

BAP B

Emploi-type: technicien chimiste

EPREUVE ECRITE D'ADMISSIBILITE

Durée : 3 heures – Coefficient : 3

Aucun document n'est autorisé.

Seule une calculette-type collèè- et une règle sont autorisées.

Ecrire en bleu ou noir exclusivement.

Le sujet comporte 12 pages (dont 2 annexes) numérotées de 1/12 à 12/12.
Veuillez vérifier en début d'épreuve s'il est complet et signaler toute anomalie.

Suivre les consignes indiquées pour chacune des questions.

Chaque exercice est indépendant.

Vous devez répondre sur **la copie d'examen** après l'avoir complétée.

Pour les exercices 7 et 11(Question 7) vous répondrez directement **sur les annexes 1 et 2** (pages 11/12 et 12/12).

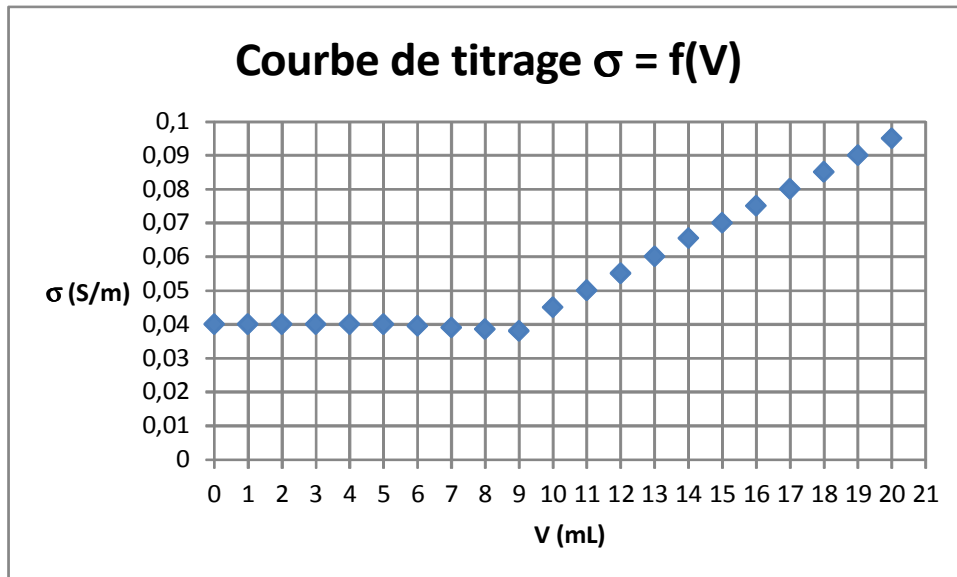
Les annexes 1 et 2 seront obligatoirement insérées dans vos copies d'examen même si elles n'ont pas été complétées

Exercice 1

Dans un bécher, on verse un volume $V_0 = 200,0$ mL d'une solution aqueuse de chlorure de potassium de concentration molaire en soluté C_0 . On immerge dans cette solution, la cellule d'un conductimètre qui mesure la conductivité σ de la solution. On lit $\sigma = 4,0 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ à la température ambiante.

Dans le volume V_0 de la solution aqueuse de chlorure de potassium, on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration molaire en soluté $C_1 = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}$.

On note la valeur de la conductivité σ en fonction du volume V de solution de nitrate d'argent ajouté et on représente graphiquement σ en fonction de V . On obtient les points expérimentaux reportés sur le graphique ci-dessous :



1. **Écrire l'équation du dosage.**
2. **Calculer la constante d'équilibre de cette réaction et vérifier qu'elle peut bien servir de réaction de type dosage.**
3. **Donner la définition de l'équivalence lors d'un titrage.**
4. **Justifier l'allure de la courbe avant l'équivalence et après l'équivalence.**
5. **Comment peut-on déterminer graphiquement le volume équivalent ? Déterminer la valeur numérique de V_e . En déduire la concentration C_0 de la solution aqueuse de chlorure de potassium.**

Données: $pK_s(\text{AgCl}) = 9,7$; $\lambda^0(\text{NO}_3^-) = 7,14 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$; $\lambda^0(\text{Cl}^-) = 7,63 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

Exercice 2

Isotope radioactif du carbone, le « carbone 14 » noté ^{14}C est formé continuellement dans la haute atmosphère. Il est très réactif et donne rapidement du « gaz carbonique » (dioxyde de carbone) qui, en quelques mois, se mélange avec l'ensemble du gaz carbonique de notre atmosphère. Il sera donc assimilé par les plantes au même titre que le gaz carbonique produit avec du carbone stable (les isotopes ^{12}C et ^{13}C). On le retrouvera donc comme constituant de la matière organique des animaux herbivores et carnivores. [...]

Vers 1950, le chimiste américain W Libby a démontré [...] que tous les êtres vivants sont caractérisés par le même rapport du nombre de noyaux de ^{14}C au nombre de noyaux de ^{12}C :

$\frac{N(^{14}\text{C})}{N(^{12}\text{C})}$. En conséquence, un gramme de carbone pur extrait d'un être vivant présente une

activité due au ^{14}C , voisine de 13,6 désintégrations par minute, ce qui correspond à « un âge zéro ». Dans un animal ou un végétal mort (tronc d'arbre, coquille fossile, os... trouvé dans une caverne), le ^{14}C « assimilé » par l'animal ou la plante quand il était vivant, décroît exponentiellement en fonction du temps du fait de sa radioactivité à partir de l'instant de sa mort. La comparaison* de cette activité résiduelle aux 13,6 désintégrations par minute fournit directement l'âge de l'échantillon fossile [...]. Au bout de 40 millénaires, il reste moins de 1% du ^{14}C que contenait initialement un échantillon fossile ; cette teneur résiduelle devient trop faible pour être déterminée avec précision.

J.C Duplessy et C. Laj

D'après une publication du CEA

Clefs CEA n°14 automne 1989

* On suppose que la valeur 13,6 désintégrations par minute, pour un organisme vivant, est restée constante au cours des derniers millénaires.

1. Désintégration du « carbone 14 »

On donne les numéros atomiques suivants: $Z = 6$ pour le carbone (C) et $Z = 7$ pour l'azote (N).

1.1 Pourquoi les noyaux de symboles $^{12}_6\text{C}$ et $^{13}_6\text{C}$ sont-ils appelés isotopes ?

1.2. Donner la composition du noyau de symbole $^{14}_6\text{C}$.

1.3. Le « carbone 14 » se désintègre « en azote 14 ».

Écrire l'équation de désintégration du « carbone 14 » en supposant que le noyau fils n'est pas obtenu dans un état excité. S'agit-il d'une radioactivité α , β^+ ou β^-

2. Propriétés des désintégrations radioactives

2.1. Donner les caractéristiques des transformations radioactives en complétant les phrases suivantes à l'aide des différentes propositions:

- la transformation radioactive d'un noyau possède un caractère:.....
Propositions : prévisible / aléatoire / périodique.
- La désintégration d'un noyau celle d'un noyau voisin.
Propositions : n'affecte pas / modifie / est perturbée par.
- Un noyau « âgé » a de se désintégrer qu'un noyau « jeune ».
Propositions : plus de chance / moins de chance / autant de chance.
- L'évolution d'une population d'un grand nombre de noyaux radioactifs possède un caractère
Propositions : prévisible / aléatoire / périodique.

2.2. On propose trois expressions mathématiques pour représenter l'évolution du nombre N de noyaux de « carbone 14 » restant dans l'échantillon à la date t , λ étant la constante radioactive relative à la désintégration étudiée ($\lambda > 0$)

(a) $N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$

(b) $N = N_0 - \lambda t$

(c) $N = N_0 \cdot e^{\lambda t}$

2.2.1. Dans chacune des trois expressions ci-dessus :

- Que vaut N à $t = 0$?

- Quelle est la limite de N quand t tend vers l'infini ?

En déduire l'expression à retenir parmi les propositions (a), (b) et (c), en justifiant.

2.2.2. L'activité $A = - \frac{dN}{dt}$ à l'instant de date t est donnée par la relation $A = A_0 e^{-\lambda t}$.

Que représente A_0 ?

2.2.3. En s'aidant du texte, donner pour un échantillon de 1,0 g de carbone pur, extrait d'un être vivant, la valeur de A_0 .

2.2.4. À quel événement correspond « l'âge zéro » cité dans le texte ?

3. Datation au « carbone 14 »

Le temps de demi-vie de l'isotope ${}^{14}_6\text{C}$ est $t_{1/2} = 5,73 \times 10^3$ ans.

3.1. Qu'appelle-t-on temps de demi-vie $t_{1/2}$ d'un échantillon radioactif ?

3.2. Montrer que $\lambda \cdot t_{1/2} = \ln 2$ à partir des réponses données aux questions 2.2.1. et 3.1.

3.3. Calculer la valeur de λ dans le cas du « carbone 14 », en gardant $t_{1/2}$ en années.

3.4. Plusieurs articles scientifiques parus en 2004 relatent les informations apportées par la découverte d'Ötzi, un homme naturellement momifié par la glace et découvert, par des randonneurs, en septembre 1991 dans les Alpes italiennes. Pour dater le corps momifié, on a mesuré l'activité d'un échantillon de la momie. On a trouvé une activité égale à 7,16 désintégrations par minute pour une masse équivalente à 1,0 g de carbone pur. Donner l'expression littérale de la durée écoulée entre la mort d'Ötzi et la mesure de l'activité de l'échantillon.
Calculer cette durée.

3.5. À Obock (en République de Djibouti), des chercheurs ont étudié un corail vieux de $1,2 \times 10^5$ ans (soit cent vingt mille ans).
D'après le texte, ce corail a-t-il pu être daté par la méthode utilisant le « carbone 14 » ? Justifier la réponse.

Exercice 3

On introduit une masse m_0 d'acide benzoïque dans de l'eau distillée afin d'obtenir un volume $V_0 = 100\text{mL}$ de solution.

Après dissolution totale, on obtient une solution aqueuse d'acide benzoïque notée S_0 de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Quelle masse m_0 faut-il peser pour préparer la solution S_0 ? La solution est-elle saturée?

Le pH de la solution S_0 est de 3,1.

2. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide benzoïque dans l'eau.

3. Tracer le diagramme de prédominance du couple acide benzoïque/ ion benzoate. En déduire l'espèce prédominante dans la solution S_0 .

On ajoute à la solution S_0 quelques gouttes d'une solution concentrée de soude. Le pH mesuré est alors de 6,2.

4. Indiquer, sans calcul, quelle(s) est(sont) la (les) espèce(s) prédominante(s) dans la solution obtenue.

5. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide benzoïque et la soude.

6. Calculer la constante K de cette réaction.

Données: $pK_a(C_6H_5COOH/ C_6H_5COO^-) = 4,2$.

Solubilité dans l'eau de l'acide benzoïque : $2,4g.L^{-1}$ à $25^\circ C$.

Masses atomiques molaires (en $g.mol^{-1}$): H = 1; C = 12; O = 16.

Exercice 4

1. Parmi les 2 échantillons suivants, quel est celui qui contient le plus grand nombre d'atomes :

1 g d'argent (Ag) - 1 g de néon (Ne).

2. Parmi les échantillons suivants, quel est celui qui contient la plus grande masse de chlore:

10 g de Cl_2 - 10,1 g de NaCl - 0,1 mole de Cl_2 .

3. Une mole d'un composé contient $6,02.10^{23}$ atomes d'hydrogène, 35,5 g de chlore et 64,0 g d'oxygène.

Quelle est sa formule : $HClO_2$, $HClO$, $HClO_3$, $H(ClO)_2$ ou $HClO_4$?

4. Quelle quantité de matière, exprimée en moles, représentent les échantillons suivants :

a- 11,2 g de fer (Fe)

b- $1,6.10^{-3}$ g de soufre (S)

c- 10 g de sucre ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

d- $1,5.10^2$ kg de chaux (CaO)

e- 0,02 L de CCl_4 liquide ($\rho = 1,595 g.mL^{-1}$)

5. Indiquez le nombre de protons, neutrons et électrons pour chaque nucléide:



Données: masses atomiques molaires (en g.mol⁻¹) : Ag = 107,9; Ne = 20,2; Cl = 35,5 ; Na = 23 ; H = 1 ; O = 16 ; Fe = 56 ; S = 32 ; C = 12 ; Ca = 40.

Exercice 5

Sur l'étiquette d'une bouteille commerciale d'acide formique concentré, on relève les indications suivantes:

- poids moléculaire: 46,03
- densité: 1,22
- titre:98%

1. **Quel volume d'acide formique concentré faut-il prélever pour préparer 1 L de solution d'acide formique à 0,1 mol.L⁻¹?**
2. **Décrire le protocole ainsi que les consignes de sécurité à mettre en oeuvre pour préparer la solution.**
3. **La solution ainsi préparée a-t-elle une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ précisément? Comment vérifier (éventuellement) la valeur exacte de cette concentration?**

Exercice 6

Une pile est composée de :

- Une lame d'aluminium de masse $m_1 = 1,0$ g qui plonge dans 50 mL d'une solution de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) de concentration en ion aluminium $[\text{Al}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹.
- Une lame de cuivre de masse $m_2 = 8,9$ g qui plonge dans 50 mL de solution de sulfate de cuivre (CuSO_4) de concentration $[\text{Cu}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin de chlorure de potassium. On associe à cette pile un ampèremètre et une résistance en série.

L'ampèremètre indique que le courant circule de l'électrode de cuivre vers l'électrode d'aluminium à l'extérieur de la pile.

1. **Faire un schéma de la pile en précisant en particulier: le nom et la polarité des électrodes, le sens du courant, le sens de circulation des électrons.**
2. **Écrire les équations des réactions se produisant à chaque électrode. Calculer le potentiel initial de chaque demi-pile.**
3. **Donner l'équation globale de la réaction se déroulant au sein de la pile. Calculer la force électromotrice de cette pile.**
4. **Calculer la valeur du quotient de réaction Q_r initial associé à la réaction précédente.**
5. **Sachant que la constante d'équilibre de cette réaction est $K = 10^{200}$, le sens d'évolution du système étudié est-il cohérent?**
6. **Calculer la quantité maximale d'électricité que peut débiter cette pile.**

Données: $1F = 9,6 \cdot 10^4 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Al}) = 27 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34\text{V}$; $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66\text{V}$

Exercice 7

Votre laboratoire reçoit une commande de différents produits chimiques ; vous devez ranger ces différents produits dans le lieu adéquat et indiquer sur chaque bouteille dans quel type de bidon de récupération, le produit devra-t-êre stocké après usage.

Les lieux de stockage à votre disposition sont les suivants: armoire ventilée, réfrigérateur, bunker.

Les bidons de récupération utilisés sont : acides, bases, solvants halogénés, solvants non halogénés, toxiques.

Vous trouverez également les différentes étiquettes que vous pouvez trouver sur les bouteilles ou flacons de certains de ces produits. Attribuer les bonnes étiquettes aux bons produits :

Nom produit	Formule brute	Lieu de stockage	Bidon de récupération	sigle(s) étiquettes
Eau oxygénée				
Dichlorométhane				
	CH_3OCH_3			
	HNO_3 69%			
Dichromate de potassium				
Pyridine				
	CCl_4			
Acétate d'éthyle				

Tableau fourni en annexe à remplir directement et à rendre avec la copie

Étiquettes:



SGH01



SGH02



SGH03



SGH04



SGH05



SGH06



SGH07



SGH08



SGH09

Exercice 8

Dans les questions qui suivent, plusieurs réponses vous sont proposées, noter les lettres correspondant à la ou les réponses correctes:

1. Un atome:

- A - est un édifice électriquement neutre.
- B - contient autant de nucléons que d'électrons.
- C - a un rayon de l'ordre de 1 Å.
- D - est constitué de protons et de neutrons.

2. La classification périodique:

- A - est un tableau à 18 colonnes.
- B - classe les éléments par numéro atomique croissant.
- C - classe les éléments par masse atomique croissante.
- D - regroupe dans une même colonne les éléments dont les atomes ont le même nombre d'électrons.

3. L'électronégativité:

- A - est très élevée pour un atome d'oxygène.
- B - traduit l'affinité d'un atome envers les électrons.
- C - est maximale pour l'élément fluor.
- D - permet de prévoir le caractère polaire de l'eau.

4. Le quotient de réaction d'un système chimique:

- A - possède toujours la même valeur.
- B - est d'autant plus élevé que les réactifs solvatés sont plus présents.
- C - est d'autant plus élevé que le solvant est plus présent.
- D - est d'autant plus élevé que les produits solvatés sont plus présents.

5. La constante de réaction associée à un équilibre chimique:

- A - dépend de la température du système.
- B - dépend des quantités initiales de réactifs et de produits.
- C - est la valeur du quotient de réaction à l'état final.
- D - toutes les réponses précédentes sont justes.

6. A l'équivalence d'un dosage, espèces titrante et titrée:

- A - ont été introduites en quantités égales.
- B - sont absentes du milieu réactionnel.
- C - ont été introduites dans les proportions stoechiométriques.
- D - échangent les rôles de réactif limitant et réactif en excès.

7. La vitesse volumique d'une réaction chimique s'exprime en:

- A - m.s^{-1} .
- B - mol.s^{-1} .
- C - $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- D - $\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

8. Le temps de demi-réaction:

- A - est la durée au bout de laquelle l'avancement est la moitié de sa valeur à l'équilibre.
- B - est la durée au bout de laquelle l'avancement est la moitié de sa valeur maximale.
- C - est la durée au bout de laquelle on a consommé la moitié du réactif limitant.
- D - est indépendante de la température à laquelle on réalise la réaction.

9. Un catalyseur:

- A - est une espèce chimiquement inerte.
- B - sert à ralentir une réaction chimique qui s'emballe.
- C - est consommé puis partiellement régénéré au cours de la réaction.
- D - toutes les réponses précédentes sont fausses.

Exercice 9

On réalise la combustion complète d'une masse $m = 10,0\text{g}$ d'un composé organique constitué des éléments carbone, oxygène et hydrogène.

On récupère, suite à cette combustion, une masse $m_1 = 6,0\text{g}$ de vapeur d'eau et une masse $m_2 = 14,4\text{g}$ de dioxyde de carbone.

Sachant que la masse molaire de ce composé organique est $M = 180,0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, **déterminer sa composition massique puis sa formule brute.**

On rappelle les masses molaires suivantes, en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$ et $M(\text{O}) = 16$.

Exercice 10

Calculer le pH d'une solution tampon contenant $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On donne le pK_a du couple $(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$.

Que devient le pH de 1L de cette solution si on y ajoute 10 mL de HCl à $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

Que vaudrait le pH de 1 L d'eau pure à laquelle on ajoute 10 mL de HCl à $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

Exercice 11

Dans l'exercice qui suit vous sont posées différentes questions en lien avec la sécurité dans les laboratoires de chimie, répondez-y succinctement:

1. **A quoi sert le document unique d'évaluation des risques professionnels ?**
2. **Quelle est la composition et le rôle du CHS ?**
3. **Quelles informations sont obligatoires sur un contenant de produit chimique ?**
4. **Que signifie « ACMO » ? Quelles sont ses missions dans un service ou un laboratoire ?**
5. **Pourquoi substitueriez-vous un produit chimique par un autre ?**

6. Citez des exemples d' EPI.

Quelle conformité doit obligatoirement avoir les EPI ?

7. Vous avez différentes solutions acides et bases plus ou moins diluées, comment les classeriez-vous ?

	Produit corrosif	Produit irritant	Produit dilué
HCl 12 mol/L			
HCl 0.5 mol/L			
HNO ₃ 0.1 mol/L			
CH ₃ COOH 5 mol/L			
Pastilles de soude			
Vinaigre			
NaOH 0.2 mol/L			
NaOH 0.01 mol/L			
Ammoniaque 8 mol/L			
Pastilles de potasse			
Acide sulfurique 0.1 mol/L			

Tableau fourni en annexe à remplir directement et à rendre avec la copie

8. Le sodium :

- Comment est-il stocké ?
- Quelle précaution doit-on prendre pour le manipuler ?
- Comment doit-on le détruire ?
- Pour éteindre un feu de sodium, qu'utiliseriez-vous ?
 - a) un extincteur à eau.
 - b) un extincteur à poudre.
 - c) du sable.

Concours externe d'accès au corps des techniciens de recherche et formation du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche – BAP B

Emploi type : technicien chimiste

Session 2011

Nom :

Nom de jeune fille :

Prénom :

Né(e) le :

Concours externe d'accès au corps des techniciens de recherche et formation du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche – BAP B

Emploi type : technicien chimiste

Session 2011

ANNEXE N° 1

Exercice 7

Nom produit	Formule brute	Lieu de stockage	Bidon de récupération	sigle(s) étiquettes
Eau oxygénée				
Dichlorométhane				
	CH_3OCH_3			
	HNO_3 69%			
Dichromate de potassium				
Pyridine				
	CCl_4			
Acétate d'éthyle				

Concours externe d'accès au corps des techniciens de recherche et formation du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche – BAP B

Emploi type : technicien chimiste

Session 2011

Nom :

Nom de jeune fille :

Prénom :

Né(e) le :

Concours externe d'accès au corps des techniciens de recherche et formation du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche – BAP B

Emploi type : technicien chimiste

Session 2011

ANNEXE N° 2

Exercice 11 - question 7

	Produit corrosif	Produit irritant	Produit dilué
HCl 12 mol/L			
HCl 0.5 mol/L			
HNO ₃ 0.1 mol/L			
CH ₃ COOH 5 mol/L			
Pastilles de soude			
Vinaigre			
NaOH 0.2 mol/L			
NaOH 0.01 mol/L			
Ammoniaque 8 mol/L			
Pastilles de potasse			
Acide sulfurique 0.1 mol/L			