

**CONCOURS EXTERNE
POUR LE RECRUTEMENT DE TECHNICIENS DE LABORATOIRE
DE CLASSE NORMALE
DU MINISTÈRE DE L'ÉCONOMIE ET DES FINANCES
SPÉCIALITÉ CHIMIE-PHYSIQUE
DU 5 MAI 2015**

ÉPREUVE ÉCRITE D'ADMISSIBILITÉ

(Durée : 3 heures - coefficient 4)

**RÉPONSE À UNE OU PLUSIEURS QUESTIONS SCIENTIFIQUES ET
TECHNIQUES RELATIVES À LA SPÉCIALITÉ CHIMIE-PHYSIQUE**

AVERTISSEMENTS IMPORTANTS

L'usage de la **calculatrice électronique de poche autonome** est autorisé. La **mémoire** de la calculatrice devra être **totale**ment vierge.

L'usage de tout document autre que le support fourni est **interdit**.

Toute fraude ou tentative de fraude constatée par la commission de surveillance entraînera l'**exclusion du concours**.

Veillez à bien indiquer sur votre copie le nombre d'intercalaires utilisés (la copie double n'est pas décomptée)

Il vous est interdit de quitter définitivement la salle d'examen avant le terme de la première heure.

Le présent sujet est constitué de 9 pages numérotées.

*Toutes les questions doivent être traitées.
Chaque réponse devra être précédée du numéro
de la question à laquelle elle se rapporte.
Les différents exercices sont indépendants.*

Question I : Identification de composés

1. Par analyse pondérale

L'analyse pondérale du composé organique I ($C_xH_yO_z$) donne en pourcentage C : 64,5% et H : 10,7%.
(données : C : $12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; H : $1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; O : $16\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Donner la formule brute de I si sa masse molaire est égale à $130\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. Par analyse chimique

Un alcool A de formule brute $C_4H_{10}O$ est soumis à une oxydation ménagée par action du dichromate de potassium en milieu acide. Le dérivé organique B résultant donne un précipité jaune avec la dinitro-2,4-phénylhydrazine (DNPH) et est sans action sur la liqueur de Fehling.

En justifiant votre réponse, identifier l'alcool A et son produit d'oxydation B.

3. Par analyse spectrale

Un composé a pour formule brute C_6H_6 .

- a. Le spectre infrarouge présente deux pics principaux : l'un vers 2200 cm^{-1} et l'autre plus large vers 1650 cm^{-1} . En utilisant les tables fournies, prévoir les fonctions probables.

Liaison	Fonction	$\sigma(\text{cm}^{-1})$
C—C	alcane	600 – 1400
C=C	alcène	1650
C≡C	alcyne	2200
C=C	arène	1450 – 1600
C—O	alcools	1000 – 1300
C=O	acides, esters aldéhyde, cétone acides, esters	1700 – 1750
C—H	alcane, alcène	2800 – 3100
C≡C—H	alcyne vrai	3300
O—H	alcools	3600 (ol libre) 3300 (liaison H)
	acides	2500 – 3000 (large)

- b. Le spectre R.M.N. ne met en évidence que deux types de protons dans la molécule.
Quelle est la formule semi-développée du composé ?

Question II : Réactions chimiques

1. Oxydation des ions iodure en diiode par l'eau oxygénée en milieu acide.
(couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$: 1,77V; I_2/I^- : 0,54V)

Écrire les demi-équations des couples et en déduire l'équation bilan de la réaction.

2. Écrire l'équation bilan de la réaction d'estérification permettant d'obtenir :

- l'éthanoate de butyle
- le benzoate de méthyle

Question III : Les équilibres chimiques

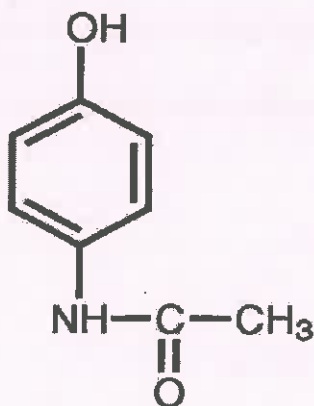
La synthèse de l'ammoniac (NH_3) se fait par réaction de l'azote (N_2) sur l'hydrogène (H_2) cette réaction n'est pas totale, elle donne lieu à un équilibre chimique.

- Écrire l'équation bilan de la synthèse de l'ammoniac et écrire la constante d'équilibre pour cette réaction.
- Que représente cette constante d'équilibre et de quoi peut-elle dépendre ?
- Comment peut-on déplacer l'équilibre dans un sens ou dans l'autre ?

Question IV : Synthèse du paracétamol

Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques.

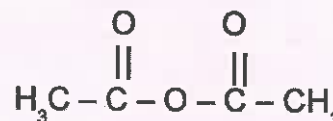
Il est dépourvu d'action anti-inflammatoire, mais ne présente pas les contre-indications de l'aspirine. On l'obtient par réaction entre le para-aminophénol et l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux.



Paracétamol



Para-aminophénol



Anhydride éthanoïque

Données :

Para-aminophénol : $M(\text{para-aminophénol}) = 109 \text{ g.mol}^{-1}$
 $T_{fus} = 187 \text{ °C}$
solubilités dans l'eau : 0,8 g dans 100 g à 20 °C
8,5 g dans 100 g à 100 °C

Paracétamol : $M(\text{paracétamol}) = 151 \text{ g.mol}^{-1}$
 $T_{fus} = 170 \text{ °C}$
solubilités dans l'eau : 1 g dans 100 g à 20 °C
25 g dans 100 g à 100 °C

Anhydride éthanoïque : $M(\text{anhydride éthanoïque}) = 102 \text{ g.mol}^{-1}$
 $T_{fus} = -73 \text{ °C}$
masse volumique : $1,082 \text{ g.mL}^{-1}$

Synthèse du produit brut

- Dans un ballon à trois cols (ou tricol), muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée, introduire 10,0 g de para-aminophénol.
- Sous vive agitation, introduire rapidement 30 ml d'eau puis un peu plus lentement 12,0 ml d'anhydride éthanoïque.
- Porter l'ensemble à reflux pendant environ 20 minutes.
- Refroidir puis transvaser dans un bécher.
- Refroidir alors dans un bain de glace : le paracétamol précipite.
- Filtrer sous vide et laver à l'eau glacée.
- Essorer et sécher sur papier filtre.
- Placer le produit brut humide obtenu à l'étuve à 80 °C : on obtient alors une masse de produit brut sec P : $m_p = 10,8 \text{ g}$.

1. Réécrire la formule semi-développée de l'anhydride éthanoïque et entourer le groupe anhydride.
2. Réécrire la formule semi-développée du paracétamol et entourer le groupe amide.
3. À partir des données physico-chimiques :
 - a. Justifier l'état physique du para-aminophénol avant d'être versé dans le ballon à trois cols (ou tricol).
 - b. Justifier l'apparition du précipité de paracétamol lors du refroidissement dans le bain de glace.

4. Suivi de la réaction :

Para-aminophénol + Anhydride éthanoïque = Paracétamol + Acide éthanoïque

- a. Écrire l'équation bilan de la réaction.
 - b. Calculer les quantités initiales de réactifs. Quel est le réactif limitant ?
 - c. Calculer la quantité de matière théorique n_{th} de paracétamol susceptible d'être obtenue.
5. Calcul du rendement de la synthèse.
 - a. Calculer la quantité de matière n_p de paracétamol réellement obtenue.
 - b. En déduire le rendement η de cette synthèse.

Question V : La CPG-FID, exemple avec le dosage de l'éthanol

1. Quel est le principe général de la chromatographie ?
2. Que signifie le sigle CPG ?
3. Quels sont les 3 principaux éléments constituant un appareil CPG ?
4. Citer au moins 3 types de détecteurs utilisés en CPG et préciser leur domaine d'application.
5. Le dosage est effectué par étalonnage interne. Quel est l'avantage de l'étalonnage interne et son principal inconvénient ?
6. La méthode chromatographique utilise comme gaz vecteur de l'azote avec un débit de $1,5\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, elle nécessite un injecteur split avec un débit de fuite de $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Qu'est-ce que le débit de fuite dans l'injecteur et à quoi sert-il ?
7. Le détecteur est de type FID, il fonctionne avec de l'air et de l'hydrogène, en plus du gaz vecteur. Un gaz make-up est également nécessaire. A quoi sert ce gaz make-up et quel gaz peut-on utiliser ?
8. Les solutions à doser sont des solutions aqueuses contenant de l'éthanol et pouvant également contenir de l'isopropanol ainsi que des substances aromatiques ou odorantes. Les solutions à doser ne contiennent pas de méthanol ou de propanol. Selon la méthode utilisée, les temps de rétention sont les suivants :

Substance :	méthanol	éthanol	isopropanol	propanol
Temps de rétention :	2 min.	2,6 min.	3,2 min.	4min.

Les autres substances présentes dans le produit à doser ont un temps de rétention supérieur à 5 minutes.

- Quelle est la substance à utiliser comme étalon interne parmi le méthanol, l'isopropanol et le propanol ? Pourquoi ?

Question VI : Dosage du traceur Solvent Yellow 124 (SY 124) dans les gazoles

Principe de la méthode :

Un volume connu d'échantillon à analyser est injecté dans un système de chromatographie haute performance équipé d'une colonne de chromatographie d'analyse thermostatée. La colonne est connectée à un détecteur de type spectromètre UV-Visible permettant de détecter le SY 124 à la longueur d'onde de 410 nm. Le signal d'absorption du composé SY 124 est comparé à ceux obtenus à partir de l'analyse de solutions d'étalonnage de concentration connue. Cette méthode est adaptée pour un domaine de concentration compris entre $0,3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $10,0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Préparation des solutions mères et des solutions filles.

Le SY124 utilisé est une solution commerciale dont la concentration massique donnée par le fournisseur est de 64% (m/m).

Solutions mères A et B :

Deux solutions mères A et B de SY124 sont préparées en pesant dans deux fioles jaugées de

250ml respectivement environ exactement 0,5g et 1g de solution commerciale de SY124 à 0,1mg près puis complétées jusqu'au trait de jauge avec du toluène.

1. Que signifie « environ exactement 0,5g à 0,1mg près » ? Donner un exemple de valeur pouvant être prise en compte.
2. Lors de la pesée de solution commerciale SY124 pour la préparation des solutions mères A et B, la balance affiche respectivement 502,34 mg et 999,82 mg. Calculer les concentrations C_A et C_B des deux solutions mères (en mg.L^{-1}).
3. Chaque solution mère est diluée par 100 dans un gazole sans SY124 afin d'obtenir 2 solutions filles F_1 de concentration C_{F1} et F_2 de concentration C_{F2} obtenues respectivement à partir des solutions mères A et B.
 - a. Décrire le mode opératoire à suivre et le matériel utilisé pour préparer la solution fille F_2 (le volume final de la solution devra être de 100ml).
 - b. Calculer les concentrations C_{F1} et C_{F2} (en mg.L^{-1}).
 - c. Une troisième solution fille F_3 de concentration C_{F3} est obtenue en diluant par 100 dans un gazole sans SY124 la solution fille F_1 . Calculer la concentration C_{F3} (en mg.L^{-1}).

Préparation des solutions d'étalonnage.

Quatre solutions d'étalonnage sont préparées à partir de chacune des solutions filles F_1 , F_2 et F_3 par dilution dans un gazole sans SY124, permettant d'avoir une courbe d'étalonnage allant d'environ $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ à environ $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$.

4. Calculer la concentration en SY124 pour chaque solution d'étalonnage (S_1 , S_2 , S_3 et S_4) à partir des compositions suivantes :

Solution d'étalonnage	S_1	S_2	S_3	S_4
Solution fille de départ	F_3	F_2	F_1	F_2
Volume de solution fille prélevée (en ml)	40	10	40	40
Volume de gazole sans SY124	Quantités suffisantes pour ajuster au trait de jauge des fioles de 100ml.			
Concentration de la solution d'étalonnage (en mg.L^{-1})	C_{S1}	C_{S2}	C_{S3}	C_{S4}

L'injection des 4 solutions permet d'obtenir la courbe d'étalonnage suivante :

$$C_{SY124} = \frac{\text{Aire}_{\text{Pic de SY124}}}{325,12} + 0,08 \quad (\text{avec } C_{SY124} \text{ exprimée en } \text{mg.L}^{-1})$$

Injection des échantillons

Chaque échantillon est injecté directement en double. Les résultats obtenus sont les suivants :

Échantillon	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Aire du pic de SY124 (1 ^{ère} injection)	3420	2689	1712	112
Aire du pic de SY124 (2 ^{ème} injection)	3395	2835	1602	101

5. Pour chaque injection, calculer la concentration en SY124 (en mg.L⁻¹) de chaque échantillon.

Expression des résultats

Lors de la validation de méthode, les paramètres suivants ont été obtenus :

- Domaine de validité de la droite d'étalonnage : entre 0,3 et 10,0mg.L⁻¹
- La répétabilité est : $r = 0,048 X + 0,108$ (avec X la moyenne des résultats d'un même échantillon)
- La reproductibilité est : $R = 0,073 X + 0,115$ (avec X la moyenne des résultats d'un même échantillon)

6. Conclure sur la validité des résultats pour chaque échantillon en motivant votre réponse.

Question VII : Électricité : le circuit RLC série – Détermination de l'inductance et de la résistance d'une bobine réelle

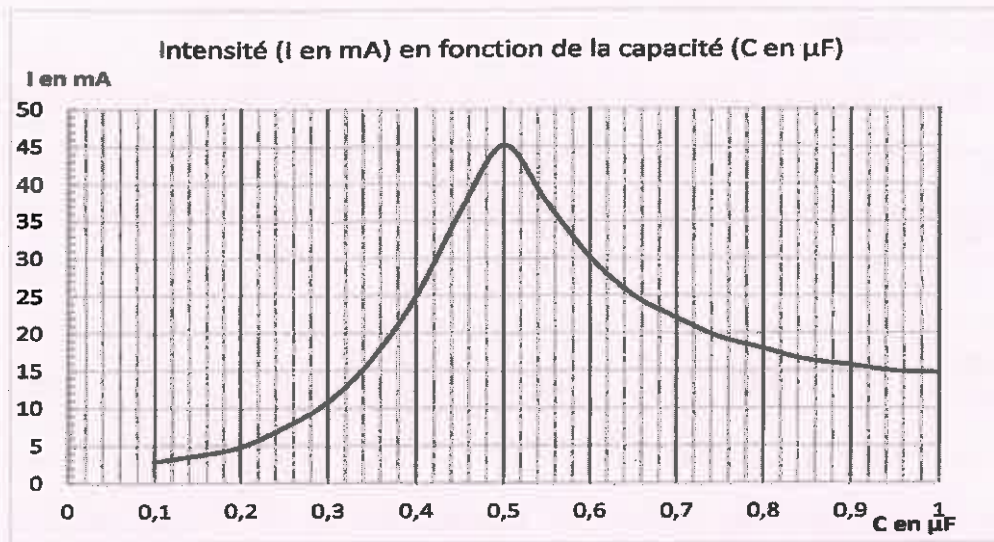
1. On dispose d'un générateur de basse fréquence délivrant la tension sinusoïdale $u(t)$ de fréquence $f = 500\text{Hz}$

Déterminer la période de ce signal.

2. A l'aide de ce générateur, on alimente le circuit série constitué d'un résistor de résistance R, une bobine réelle d'inductance L et de résistance r, et d'un condensateur de capacité variable C.

Dessiner le circuit décrit ci-dessus.

3. Le générateur délivre une tension $u(t)$ de valeur efficace $U = 5,0\text{V}$ et de fréquence $F = 500\text{Hz}$. Pour différentes valeurs de la capacité du condensateur, on mesure la valeur efficace I de l'intensité du courant.



À partir de la courbe représentative des valeurs de I en fonction des valeurs de C, déduire la valeur C_0 de la capacité à la résonance d'intensité.

4. À la résonance, on a la relation suivante : $\sqrt{L \times C_0} = \frac{1}{2\pi \times f}$

a. En déduire la valeur de l'inductance de la bobine.

b. Sachant que l'impédance du circuit est égale à $R + r$ (à la résonance) et que $R = 100\Omega$, déterminer la résistance r de la bobine.

Question VIII : Radioactivité du chlore 36

Données :

Symbole de l'élément	P	S	Cl	Ar	K	Ca
Numéro atomique Z	15	16	17	18	19	20

Le chlore possède plusieurs isotopes dont seulement trois existent à l'état naturel : $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{36}_{17}\text{Cl}$ et $^{37}_{17}\text{Cl}$

Les deux premiers sont stables alors que le chlore 36 est radioactif.

La période radioactive (ou demi-vie) du chlore est $T=3,01 \times 10^5$ ans.

$\ln(2) = 0,693$

1. Composition des noyaux.

a. Définir ce que sont des isotopes.

b. Donner la composition des noyaux des isotopes $^{36}_{17}\text{Cl}$ et $^{37}_{17}\text{Cl}$

2. Réaction de désintégration radioactive du chlore 36 (le chlore 36 est radioactif β^-).

a. Indiquer le nom de la particule émise lors d'une désintégration β^- .

b. Écrire l'équation de la réaction de désintégration correspondante (utiliser les

données ci-dessus pour déterminer la nature du noyau fils).

3. Période radioactive T et constante radioactive du chlore 36.

a. Définir la période T (ou demi-vie) d'un échantillon radioactif.

b. Calculer la valeur de la constante radioactive λ du chlore 36 en précisant son unité.

Question IX :

On considère le dispositif de la figure ci-dessous, constitué d'un canon situé sur une colline d'une hauteur h , qui tire un boulet B à une vitesse v_0 avec un angle α par rapport à l'horizontale.

1. Dans le repère (Oxz) , écrire l'accélération du boulet B (on néglige les forces de frottement).

2. Exprimer le vecteur vitesse du boulet B dans le référentiel du sol, le repère étant (Oxz) , en fonction de α , v_0 , g et t .

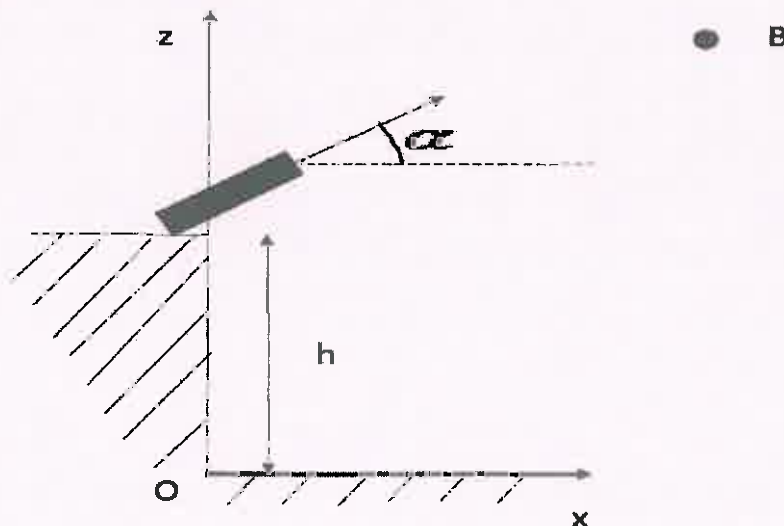
3. Exprimer $\vec{OB}(t)$ en fonction de h , v_0 , t et g

4. Établir la relation :

$$z(x) = -\frac{1}{2} \frac{g}{(v_0 \cos \alpha)^2} x^2 + x \tan \alpha + h$$

5. Application numérique : $v_0 = 900 \text{ km.h}^{-1}$, $\alpha = 45^\circ$, $h = 100 \text{ m}$ et $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$

À quelle distance du canon le boulet va-t-il toucher le sol ?



Fin du sujet

