



La Ministre de l'Éducation nationale et  
de la Formation professionnelle,

Vu la loi modifiée du 10 juin 1980 portant planification des besoins en personnel enseignant de l'enseignement postprimaire, notamment l'article 6 ;

Vu le règlement grand-ducal modifié du 22 septembre 1992 déterminant les modalités des concours de recrutement du personnel enseignant de l'enseignement postprimaire ;

Arrête :

**Article unique :** En chimie, le concours de recrutement comporte les épreuves de classement suivantes:

**Deux épreuves écrites :**

**1.** La première épreuve écrite porte sur les connaissances générales de base requises pour l'enseignement secondaire, au niveau bac + 2.

L'épreuve, d'une durée de trois heures, est dotée du coefficient -1-. Aucune documentation n'est permise.

**2.** La deuxième épreuve écrite porte sur des exercices susceptibles d'être traités dans l'enseignement secondaire luxembourgeois. L'épreuve comportera des items à réponse construite et des items à réponse choisie.

L'épreuve, d'une durée de deux heures, est dotée du coefficient -1-. Aucune documentation n'est permise.

Les réponses de la première épreuve écrite sont à rédiger soit en français, soit en allemand, la langue étant au choix du candidat. Les réponses de la deuxième épreuve sont à rédiger obligatoirement dans l'autre langue.

### Une épreuve orale :

L'épreuve orale porte sur un sujet choisi parmi la matière du programme de chimie de l'enseignement secondaire. Elle comportera un exposé sur un sujet figurant aux programmes de l'enseignement secondaire, mais dont le développement pourra dépasser le niveau du secondaire. A la fin de l'exposé, le candidat doit se soumettre à une discussion avec les membres du jury. Cet entretien se fait dans les trois langues: luxembourgeois, français et allemand. Documentation au choix.

L'épreuve, d'une durée d'une heure pour la préparation et d'une demi-heure pour l'exposé et la discussion, est dotée du coefficient -1,5-.

### 3. Une épreuve pratique de manipulations au laboratoire.

L'épreuve comporte une manipulation du type "séance de TP en division supérieure" de l'enseignement secondaire. L'exploitation des résultats peut exiger l'utilisation d'un logiciel sur P.C.

Des précisions et commentaires peuvent être donnés et demandés en langue luxembourgeoise.

La chimie étant une science expérimentale, les candidats devront faire preuve d'une certaine dextérité expérimentale. La documentation et le matériel sont fournis par le jury.

L'épreuve, d'une durée de trois heures au maximum, est dotée du coefficient -1-.

Luxembourg, le 31 octobre 2012

La Ministre de l'Education nationale et  
de la Formation professionnelle,



Examen-concours pour l'admission au stage de l'enseignement postprimaire.

## ***CHIMIE***

*Informations complémentaires en rapport avec le programme et le déroulement des épreuves.*

### **CONNAISSANCES SCIENTIFIQUES DE BASE**

#### **Chimie physique et générale**

1. Atome:

- structure du noyau
- cortège électronique

2. Radioactivité et réactions nucléaires

3. Système périodique

4. Liaison chimique

5. État gazeux:

- lois des gaz
- théorie cinétique des gaz

6. État liquide:

- propriétés physiques des solutions

7. État solide:

- structure des solides cristallins

8. Énergétique chimique

9. Cinétique chimique

10. Équilibres homogènes et hétérogènes

11. Réactions acide-base et théorie du pH

12. Oxydoréduction et électrochimie

13. Différentes méthodes spectroscopiques et leurs applications en chimie

## **Chimie organique**

1. Principales fonctions de la chimie organique et nomenclature
2. Structures électroniques des molécules organiques
3. Mécanismes réactionnels
4. Stéréochimie

## **Chimie minérale**

Propriétés fondamentales des différents groupes du système périodique des éléments

### **Sujets d'actualité scientifique axés sur la chimie**

On demande de commenter des thèmes qui sont d'actualité dans la communauté scientifique.

### **CRITERES GÉNÉRAUX D'APPRÉCIATION**

Les membres du jury tiendront compte surtout des qualités du candidat:

- a) les connaissances de base de niveau universitaire en chimie générale, minérale et organique;
- b) la logique de la structuration et du développement scientifique appliquée à la chimie;
- c) la maîtrise de l'expression orale et écrite: clarté, concision, vocabulaire, culture scientifique générale, et connaissance du français et de l'allemand pour l'écrit et l'oral, du luxembourgeois pour l'oral;
- d) l'habilité expérimentale sur un équipement standard (des connaissances instrumentales et techniques spécialisées ne sont pas exigées);
- e) la connaissance des principes de la sécurité et de la protection de l'environnement appliqués à l'enseignement de la chimie.

# **Exemples d'épreuves**

Concours de recrutement en chimie année: 2013

Epreuve A

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

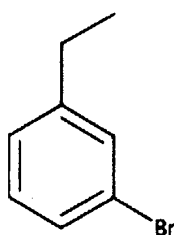
Question

1

12 points

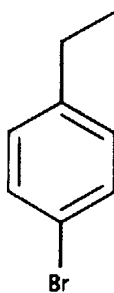
## Organische Synthese

1. Entwerfen Sie eine mehrstufige Strategie, mit Angabe aller Reagenzien, um ausgehend von Benzol die Verbindung A zu synthetisieren. Gehen Sie bei der Synthese davon aus, dass das Brom **nicht** über eine direkte Halogenierung des Aromaten eingeführt wird.



A

2. Wie muss der obige Synthesestrategie teilweise geändert werden um die Verbindung B zu synthetisieren ? In diesem Fall entsteht noch ein Isomer als Nebenprodukt.



B

Question

2

12 points

Reaktionskinetik

1. Bei der Reaktion  $2 \text{NOCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{NO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$  wurden folgende Werte bei 400K gemessen

Experiment	Anfangskonzentration $c_0(\text{NOCl})/$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Bildungsgeschw. von NO/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0,25	$3,063 \cdot 10^{-5}$
2	0,375	$6,891 \cdot 10^{-5}$
3	0,75	$2,756 \cdot 10^{-4}$

- a) Wie lautet das Geschwindigkeitsgesetz ?  
b) Welchen Wert hat die Geschwindigkeitskonstante ?
2. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion bei 300 K ist  $k = 2,6 \cdot 10^{-8} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .  
a) Wie groß ist die Aktivierungsenergie?  
b) Wie groß ist k bei 500 K?

Universale Gaskonstante :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

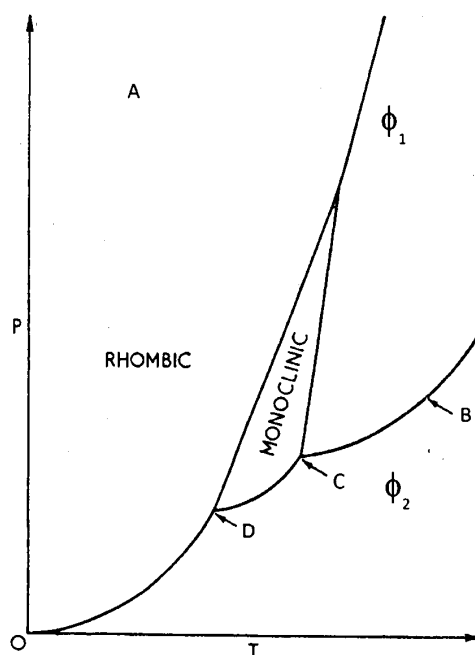
La règle des phases (règle de Gibbs) appliquée au soufre

Considérer la règle des phases de Gibbs :

$$f = c - \varphi + 2$$

où  $f$  représente le nombre de degrés de liberté,  $c$  le nombre de composantes, et  $\varphi$  le nombre de phases.

Le soufre à l'état solide est enantiotropique ; en voici le diagramme de phases schématique :



- Quelles sont les phases  $\phi_1$  et  $\phi_2$  ?
- Est-ce que la règle des phases est vérifiée en chacun des points A, B, C et D ?  
Montrer le raisonnement par un petit calcul et expliquer.
- Comment appelle-t-on le point C ?



Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve A

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

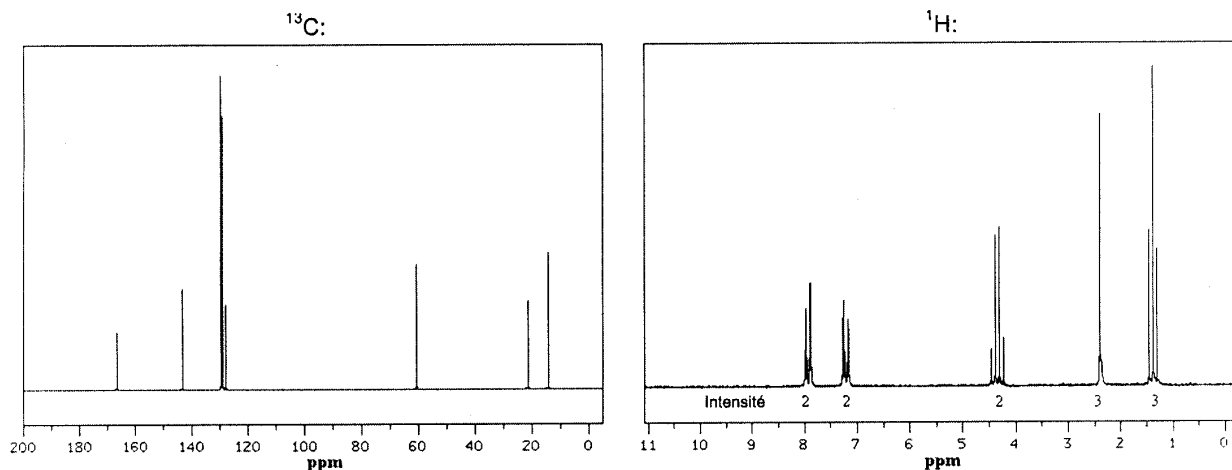
Question

4

12 points

### Détermination de structure

Une molécule  $C_8H_6O_6$  a une masse molaire de 164 g/mol. L'IR montre de fortes bandes vers 1720, 1600, 1275 et  $1100\text{ cm}^{-1}$ . On possède en plus les données spectrales suivantes:



- Quels groupements sont mis en évidence par le spectre infrarouge?
- Combien de carbones différents sont visibles en  $^{13}\text{C}$ ? Recopier et compléter le tableau suivant:

Déplacement approximatif (ppm)	type de carbone ou type de groupes de carbone

- Informations obtenues à partir de la RMN  $^1\text{H}$ . Recopier et compléter le tableau suivant:

Déplacement approximatif (ppm)	multiplicité	type de proton

- Proposer et nommer la structure semi-développée la plus probable.

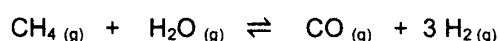
Question

5

12 points

**Réformage à la vapeur**

Considérons la réaction dite du réformage à la vapeur par laquelle on produit du dihydrogène à partir de méthane et de vapeur d'eau :



1. La variation d'enthalpie standard de la réaction vaut  $205,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  à 298 K.
  - a. Calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction à 298 K ; que déduire de sa valeur ?
  - b. Calculer la variation d'entropie standard de la réaction à 298 K ; que déduire de son signe ?
  - c. Calculer la constante d'équilibre de la réaction à 298 K. Conclure.
2. Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur la synthèse du dihydrogène ? On fera une prévision qualitative. Comment varie le rendement de la réaction ?
3. Quelle est l'influence d'une augmentation de pression à température constante sur la synthèse du dihydrogène ? On fera une prévision qualitative. Comment varie le rendement de la réaction ?
4. La réaction est réalisée sous 1 bar à  $T = 1073 \text{ K}$  en présence d'un catalyseur à base de nickel.
  - a. Justifier le choix de température et de pression.
  - b. La constante d'équilibre vaut alors  $K_p = 16$ . On part d'un mélange équimolaire en méthane et en eau.
    - i. Exprimer les pressions partielles à l'équilibre  $p(\text{H}_2)$ ,  $p(\text{H}_2\text{O})$ ,  $p(\text{CH}_4)$  en fonction de  $p(\text{CO})$  et de la pression totale.
    - ii. Calculer ces pressions partielles.

**Données :**

A 298 K	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\text{CH}_4(\text{g})$
$\Delta_f G^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-137,2	0	-228,6	-50,3

constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

<b>Concours de recrutement en chimie</b> année: <u>2019</u>	
<b>Epreuve A</b>	<b>Nom, Prénom:</b> _____

Question

6

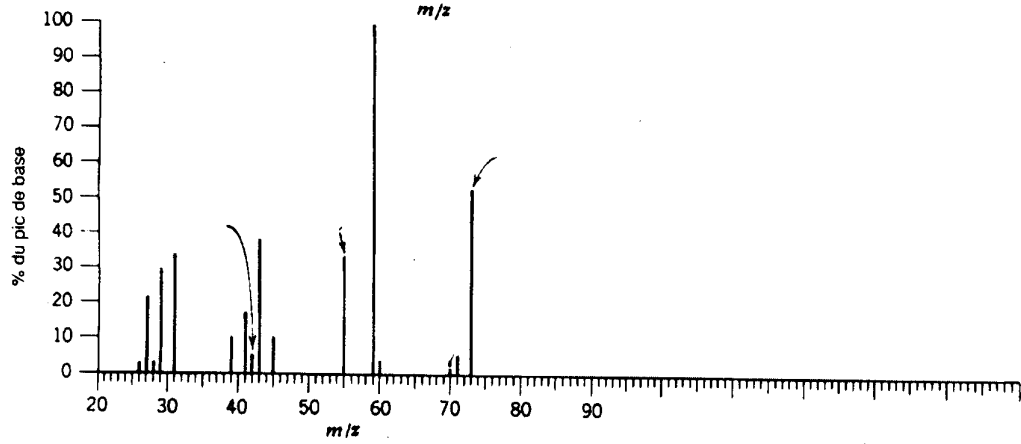
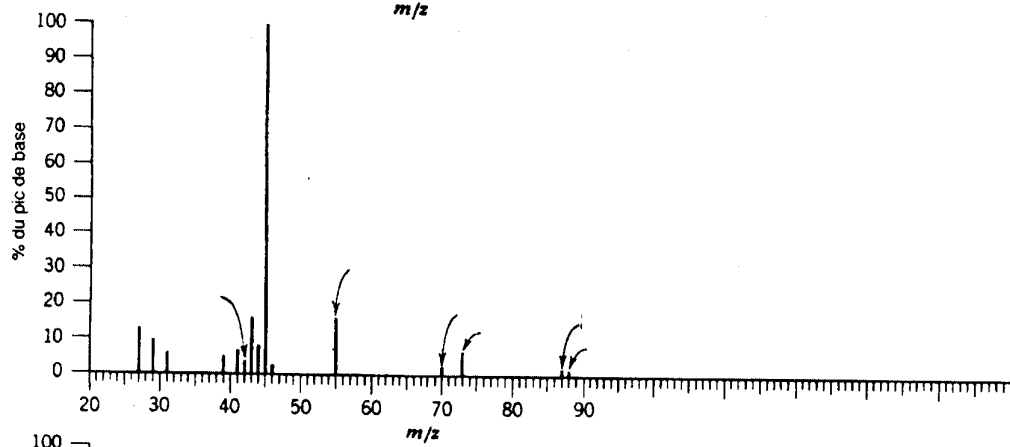
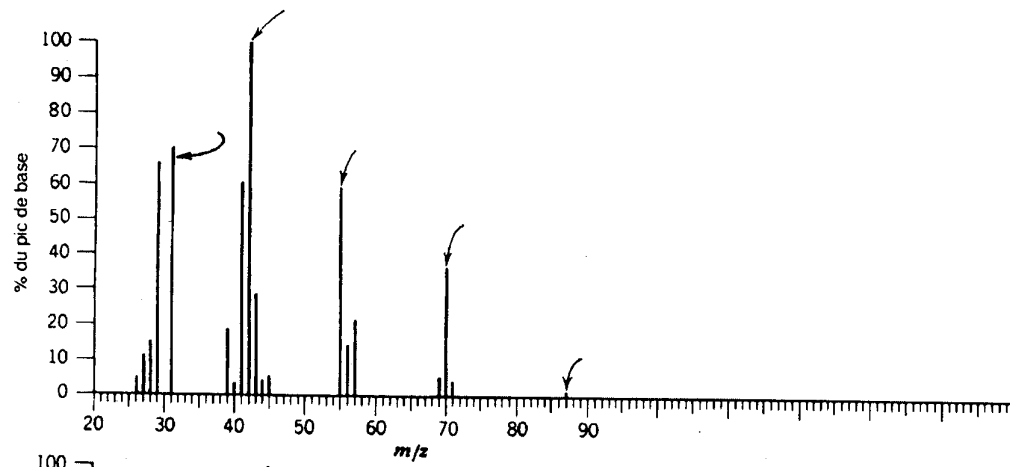
12 points

**Spectres des isomères d'un alcool**

Voici les spectres de masse de 3 isomères de masse molaire  $88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Il s'agit de 3 alcools : un alcool secondaire chiral et sans ramification AII, un alcool tertiaire AIII et un alcool primaire à chaîne carbonée linéaire AI.

- 1) Trouver la formule brute des isomères, les représenter et les nommer.
- 2) Reconnaître les pics dominants et les fragments perdus. Attribuer chaque spectre à un isomère et motiver la réponse.
- 3) Indiquer 3 pics dominants que présenterait le spectre de masse de l'isomère de chaîne chiral de l'alcool primaire AI et expliquer.
- 4) Quelle serait l'allure du spectre  $^1\text{H}$  RMN de l'isomère de position non optiquement actif de l'alcool primaire AI. Enumérer les différents signaux par déplacement chimique croissant en les associant aux hydrogènes correspondants. Préciser la multiplicité des signaux et expliquer brièvement.

# Question 6



Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve A

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

7

12 points

## Réactions concurrentes en chimie organique:

### Elimination et substitution.

A. En milieu fortement basique le bromoéthane se transforme en éthanol.

- \* Quel est le type de réaction?
- \* Etudier le mécanisme de la réaction.

B. Lorsque les réactions doivent passer par le même carbocation, élimination et substitution nucléophile **unimoléculaires** peuvent être des réactions concurrentes.

Ainsi lorsqu'on dissout du 2-bromo-2-méthylpropane dans du méthanol le produit de départ disparaît rapidement et il se forme deux produits à la suite d'une réaction de substitution nucléophile  $S_N1$  et d'une réaction d'élimination  $E1$ .

- Etudier les deux réactions et leur mécanisme.
- Quels sont les produits obtenus? ( formule ; nom )

Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve A

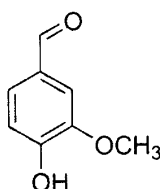
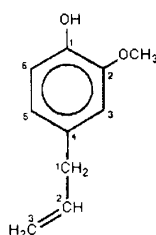
Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

8

12 points

La vanilline est un arôme alimentaire qui peut être préparé à partir de l'eugénol, constituant principal de l'essence de clous de girofle : L'**eugénol** est transformé en isoeugénol, puis en acétate d'isoeugénol, puis en acétate de vanilline, puis en **vanilline**.



1. Donnez le nom suivant IUPAC de l'eugénol et de la vanilline .
2. La première étape de cette synthèse consiste à l'isomérisation de l'eugénol en isoeugénol (2-méthoxy-4-(1-propényl) phénol) en milieu alcalin, dans un solvant protique, le diéthylèneglycol DEG :
  - 2.1. Dressez l'équation chimique de cette isomérisation.
  - 2.2. Cette réaction met en jeu la relative acidité du groupement  $-\text{CH}_2-$  situé en  $\alpha$  du noyau aromatique ; donnez les formes mésomères de la base conjuguée et en déduire l'acidité remarquable de l'hydrocarbure correspondant.
  - 2.3. Proposez un mécanisme pour l'isomérisation.
  - 2.4. Sous quelle forme obtient-on l'isoeugénol dans les conditions expérimentales données ? En déduire un traitement indispensable avant son extraction.
3. La troisième étape est une oxydation de l'acétate d'isoeugénol en acétate de vanille ; cette oxydation peut-être conduite dans des conditions de concentration élevée et dans un milieu tamponné par le permanganate de potassium.
  - 3.1. Dressez l'équation de cette étape.
  - 3.2. Dans des conditions moins concentrées (plus douces) on peut également transformer les alcènes en diols (hydroxylation) :
    - 3.2.a. Représentez les différents stéréoisomères de l'acétate de l'isoeugénol et donnez leur configuration.
    - 3.2.b. Représentez selon Newman l'isomère 1R,2R du diol.
    - 3.2.c. Sachant que les deux groupements hydroxyles se fixent du même côté de la double liaison, quel isomère de l'acétate d'isoeugénol peut conduire au dérivé 1R,2R précédent ?

Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve A Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

9

12 points

### Daniell-Element

Bei einem Daniell-Element ( $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), dessen Halbzellen jeweils ein Volumen von 50 mL haben, wird unter Standardbedingungen für 30 Minuten ein konstanter Strom von 200 mA entnommen.

$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ;  $E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$ ;  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;  $F = 96500 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Stellen Sie das Daniell-Element schematisch dar.
2. Geben Sie die Gleichung der ablaufenden Reaktion an.
3. Geben Sie die allgemeine Nernstsche Gleichung zur Berechnung der Elektrodenpotentiale an.
4. Berechnen Sie die Zellspannung für das Daniell-Element :
  - a. zu Beginn der Stromentnahme
  - b. nach 30 Minuten

Concours de recrutement en chimie	année: <u>2019</u>
Epreuve A	Nom, Prénom: _____

Question

10

12 points

### Stoffchemie

**A** ist ein silbergraues, hartes aber sehr sprödes Metall. Es schmilzt bei 1247 °C, siedet bei 2030 °C und besitzt eine Dichte von 7,44 g/cm<sup>3</sup>. Es ist ein unedles Metall ( $E_0 = -1,18$  V), welches keine passivierende Oxidschicht bildet.

In seinen chemischen Verbindungen ist es zwei-, drei- vier-, sechs- und siebenwertig, wobei die Wertigkeiten zwei, vier und sieben die wichtigsten sind.

Mit Sauerstoff bildet **A** mehrere Oxide **B**, **C**, **D** und **E**.

**B** ist ein grau-grünes Pulver ; es löst sich leicht in Säuren unter Bildung einer schwach rosafarbenen Lösung **F**.

Beim Erhitzen von **B** an der Luft bei 250-300 °C entsteht **C** als braunes Pulver.

Beim Erhitzen von **D** (schwarzes Pulver) über 527 °C zersetzt es sich zu **C** und Sauerstoff.

Gibt man **D** zu Salzsäure, so entsteht u.a. ein gelb-grünes giftiges Gas **G**.

**D** kann als Katalysator zur Zersetzung von Kaliumchlorat oder Wasserstoffperoxid verwendet werden.

Sechswertiges **A** bildet ein sauerstoffhaltiges grünes Anion **H**, siebenwertiges **A** bildet ein sauerstoffhaltiges violettes Anion **I**.

Versetzt man **I** mit Säure (konzentrierte Schwefelsäure) entsteht **E** als flüchtiges, in der Aufsicht grünmetallisch glänzendes, in der Durchsicht dunkelrotes Öl. Beim Erwärmen zersetzt sich **E** explosionsartig zu **D**.

In wässriger saurer Lösung reagiert **I** mit 1-Propanol unter Bildung einer Lösung die das Schiff'sche Reagenz rot färbt.

Identifizieren Sie die Stoffe **A** bis **I** und formulieren sie alle Gleichungen für oben erwähnte Reaktionen.



Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve B

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

1

8 points

Berechnung vom pH-Werten

a. Perchlorsäure  $10^{-3}$  M

b. Flusssäure  $10^{-3}$  M ( $pK_s = 3,14$ )

c. Salzsäure  $10^{-8}$  M

Stellen Sie falls nötig die Formel zur Berechnung des pH-Wertes auf. Annäherungen müssen begründet werden ( $K_w = 10^{-14}$ ).

Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve B

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

2

8 points

### Komplexchemie

1. Als Rachenspül- und Gurgel-Lösung wird eine wässrige  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung in den Apotheken verkauft.
  - a. Geben Sie an, in welcher Form die Kationen in Lösung vorliegen.
  - b. Zeichnen Sie ein entsprechendes Gebilde.
  - c. Welchem platonischen Körper (Polyeder) entspricht das Gebilde?
  - d. Warum ist die Lösung sauer?
2. Reaktion von  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Ionen mit Ethylendiamin (en).
  - a. Formulieren Sie die Reaktion (vollständiger Umsatz).
  - b. Warum liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite der Produkte, wenn die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  ungefähr null ist.
  - c. Zeichne Sie schematisch den Produktkomplex.

Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve B Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

3

8 points

**Composition d'un système éthanol/éthanal**

Soit une solution aqueuse renfermant de l'éthanol et de l'éthanal.

- d'une part, une prise de  $100 \text{ cm}^3$  de cette solution est traitée par de la liqueur de Fehling en excès : on isole, par filtration,  $10,0 \text{ g}$  d'un précipité rouge brique.
- d'autre part, une prise de  $100 \text{ cm}^3$  de la même solution (fraîche) exige à l'oxydation complète en milieu acide  $43,3 \text{ cm}^3$  d'une solution  $1 \text{ M}$  de dichromate de potassium.

Détailler les systèmes rédox en jeu et calculer la composition de la solution (en moles par litre).

Concours de recrutement en chimie

année 2019

Epreuve B

Nom, prénom.....

Question

4

8 points

### Energétique chimique

1. Expliquer la loi de Hess
2. Déterminer l'enthalpie de formation standard  $\Delta H^{\circ}f$  du benzène liquide connaissant  
son enthalpie de combustion standard  $\Delta H^{\circ}comb = - 3267 \text{ kJ/mol}$  et  
 $\Delta H^{\circ}f \text{ CO}_2 (g) = - 393,5 \text{ kJ/mol}$   
 $\Delta H^{\circ}f \text{ H}_2\text{O} (l) = - 285,8 \text{ kJ/mol}$
3. Justifier votre calcul par un diagramme enthalpique.

Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve B Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

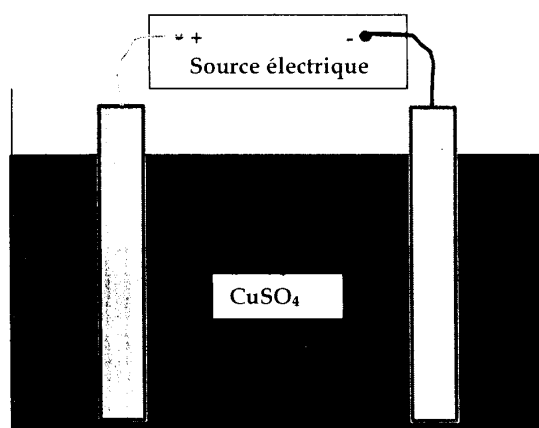
5

8 points

### Détermination expérimentale de la constante d'Avogadro

Lors d'une séance de travaux pratiques en classe de 2<sup>e</sup>, on se propose de déterminer expérimentalement la constante d'Avogadro par électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre II.

1. Montage expérimentale : Dans un bécher renfermant une solution de sulfate de cuivre II plongent deux lames de cuivre qui sont reliées à une source électrique d'une tension de 9 V.



- a. Sur le schéma, indiquer l'anode, la cathode ainsi que le sens de déplacement des électrons.
  - b. Ecrire l'équation qui a lieu à la cathode.
2. Expérience : La lame qui est reliée au pôle négatif a une masse initiale de 0,8965 g. On réalise maintenant l'électrolyse pendant exactement 280 secondes avec un courant maintenu en permanence à une intensité de 2 ampères.  
A la fin de l'expérience, la lame reliée au pôle négatif est sortie du bécher et soigneusement rincée puis séchée. Elle a maintenant une masse de 1,0814 g.

A l'aide des données expérimentales, calculer la valeur de la constante d'Avogadro.

Concours de recrutement en chimie	année: <u>2019</u>
Epreuve B	Nom, Prénom: _____

Question 6

8 points

### Réactions rédox

1.  
L'anion permanganate réagit avec l'acide oxalique (acide éthanedioïque) pour former l'ion  $Mn(II)$  et un gaz incolore qui dissout du carbonate de calcium en suspension dans de l'eau.

a)  
Etablir le système rédox pour la réaction entre l'anion permanganate de l'acide oxalique.

b)  
Etablir l'équation de la réaction du gaz formé avec le carbonate de calcium.

c)  
Où trouve-t-on l'acide oxalique au quotidien ?

2.  
Le silicium réagit avec l'anion hydroxyde pour former l'anion silicate et le gaz le plus léger qui existe.

Etablir le système rédox pour cette réaction.

Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve B

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

7

8 points

**Mésomérie et force basique**

- I) Comparer la basicité de l'éthanamine à celle de l'acétamide et expliquer.
- II) La guanidine de formule brute  $\text{CH}_5\text{N}_3$  possède une force basique importante à cause de la stabilisation par résonance de son acide conjugué, le cation guanidinium.
  - a) Représentez la structure de Lewis de la guanidine en sachant que le carbone est l'atome central et indiquez le mode d'hybridation des atomes hybridés.
  - b) Indiquez l'angle de liaison N-C-N et le nom de la structure de cette molécule.
  - c) Formulez l'équation de la protolyse de la guanidine en solution aqueuse.
  - d) Représentez toutes les formes contributives à la mésomérie du cation guanidinium en indiquant le déplacement des électrons.

Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve B

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

8

8 points

**Métal alcalin**

Un échantillon d'une masse de 1 g d'un métal alcalin qui cristallise dans le système cubique centré a un volume de  $1,0298 \text{ cm}^3$ . Lorsque cet échantillon réagit complètement avec de l'eau en excès, la réaction produit  $539,29 \text{ cm}^3$  de dihydrogène à 0,980 atm et  $23^\circ\text{C}$ .

Identifier le métal en question et calculer le paramètre de sa maille en pm.

On donne : constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ou  $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



Concours de recrutement en chimie	année: <u>2019</u>
Epreuve B	Nom, Prénom: _____

Question

9

8 points

### La chimie de la photographie noir et blanc

Le processus photographique se compose des étapes suivantes : Exposition, développement, bain d'arrêt, fixage

- Quel sel (simple) utilise-t-on généralement dans l'émulsion des films photographiques ?
- Expliquer brièvement ce qui se passe (chimiquement) lors d'exposition.
- Quel est le rôle de l'hydroquinone dans l'étape du développement ? Dresser la demi-équation y relative.
- Quelle est la substance active dans le bain d'arrêt ? Expliquer son mode d'action.
- Dresser l'équation de la réaction de fixage.

Concours de recrutement en chimie année: 2019

Epreuve B

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

10

8 points

### Thermodynamik

Die Gase Ammoniak und Distickstofftrioxid reagieren zu Stickstoff und Wasserdampf.

- Stelle die Reaktionsgleichung auf und richte ein (Aggregatzustände angeben).
- Gib die Strukturformeln an und berechne die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_1^\circ$  durch Aufstellen einer Enthalpiebilanz von allen zu spaltenden und zu knüpfenden Bindungen.
- Berechne die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_2^\circ$  mit Hilfe der Standard-Enthalpie-Werte.
- Woher stammt der Unterschied zwischen den zwei Standard-Reaktionsenthalpie-Werten? Berechne den Fehler in %.

Molare Standard-Bindungsenthalpien in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

	-H	-N	=N	$\equiv\text{N}$	-O	=O
N	391	163	418	945	201	607
O	463	201	607		146	498

Molare Standard-Bildungsenthalpien in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ammoniak: -46

Distickstofftrioxid: 87

Wasserdampf: -242

## Examen – concours de recrutement en chimie 2019

### Epreuve orale

Les programmes de l'enseignement secondaire luxembourgeois évoquent

### Les alcènes

Veuillez exposer entre autres les points suivants:

structure et propriétés de la liaison dans les alcènes, préparations, propriétés chimiques, utilisations,... (liste non exhaustive)

Veuillez ne **pas** exposer des mécanismes réactionnels entiers au tableau noir !

Votre exposé comportera aussi des aspects dépassant le cadre traditionnel de l'enseignement secondaire.

Prévoir au maximum 20 minutes pour l'exposé oral.

Votre exposé sera suivi d'une discussion avec le jury.

Un projecteur et le tableau noir seront à votre disposition et après l'exposé, vous remettrez vos notes au jury.

---

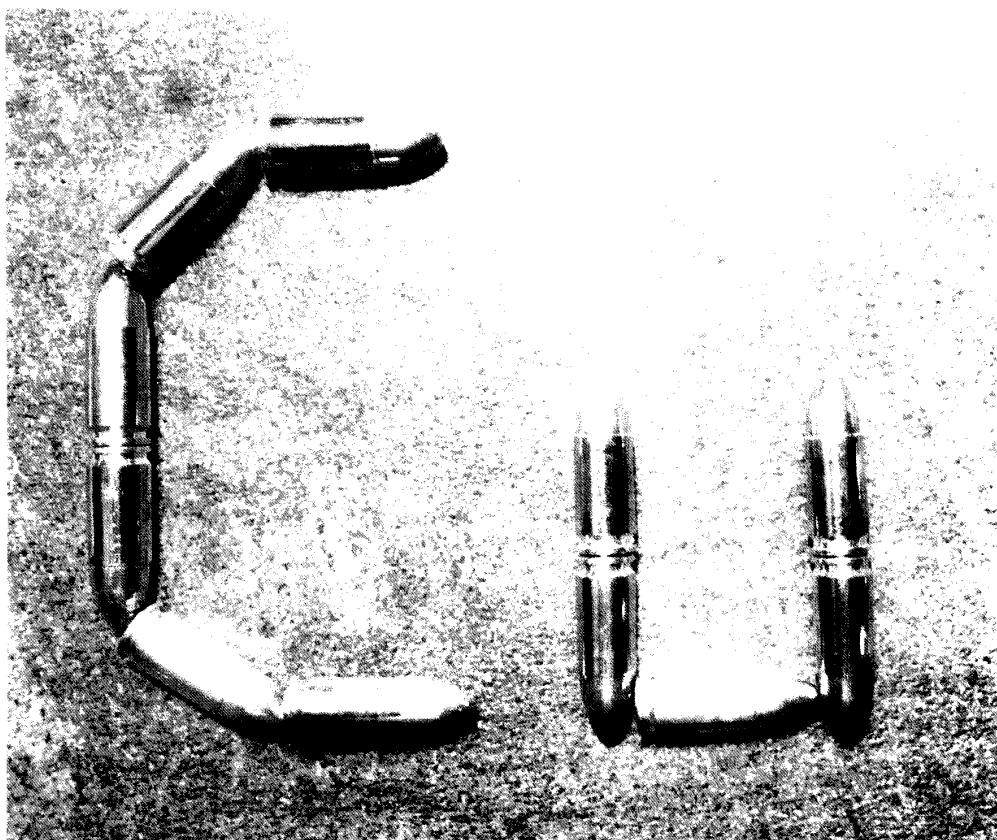
**Concours de recrutement en chimie**

**Session 2019**

**Épreuve de travaux pratiques**

**Sujet :**

**Le dosage photométrique du cuivre dans un étui de munition**



Élaboration : Marc Biver

Mars 2019

## **Introduction**

Les étuis des cartouches des munitions (les „douilles“) sont souvent fabriqués en laiton.

Le laiton convient particulièrement bien à cet usage, vu son excellente résistance à la corrosion, même en conditions adverses. Plus important encore : ses bonnes ductilité, malléabilité, et conductibilité thermique. Après la détonation de la poudre, l'étui se dilate rapidement et bouche alors le canon hermétiquement vers l'arrière, de façon à ce que les gaz générés par l'explosion ne peuvent s'échapper et accélèrent le projectile efficacement. Des gaz s'échappant en direction du tireur exposeraient d'ailleurs celui-ci à un péril considérable. Après le tir, l'étui se refroidit rapidement (en raison de sa bonne conductibilité thermique déjà mentionnée), il se rétrécit en conséquence et peut être éjecté de la chambre de l'arme, pour que cette dernière soit prête à un nouveau tir aussi vite que possible.

La présente expérience a pour but la détermination du contenu en cuivre d'un tel étui (cal. 9 mm Parabellum, calibre courant dans les armes de poing) par une méthode photométrique. En effet, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  forment un complexe bleu en présence d'ammoniac, qui est à la base d'une des méthodes photométriques les plus anciennes<sup>1</sup>.

À cet effet, l'échantillon métallique pesé est mis en solution par réaction avec l'acide nitrique. La solution obtenue est diluée à un volume connu et une aliquote soumise à la détermination photométrique par la méthode des ajouts-dosés.

## **Mode opératoire**

Peser un étui.

Traiter cet étui dans un petit becher par environ 20 ml d'acide nitrique concentré (63%)

### **SOUS LA HOTTE.**

Observer le cours de la réaction et noter les observations.

En attendant que la réaction vienne à terme, préparer la suite de l'expérience :

Disposer 5 fioles jaugées (50 mL) sur la paillasse. Au moyen d'une pipette, introduire dans ces fioles les volumes suivants de solution de cuivre(II) standard (1000 mg/L) : 0 mL, 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL.

Lorsque l'attaque de l'alliage est terminée, transvaser la solution obtenue *quantitativement* (!) dans un ballon jaugé de 250 mL et compléter le volume avec de l'eau distillée. Bien mélanger la solution.

Introduire 0.5 mL de cette solution dans chacune des 5 petites fioles jaugées.

Ajouter maintenant environ 5 mL d'ammoniaque concentrée (25%) dans chacune de ces fioles et compléter le volume à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Bien mélanger.

Contactez un membre du jury pour se faire expliquer le fonctionnement du photomètre.

---

<sup>1</sup> Heine, Bergwerksfreund (1830) 1, 33

Régler la longueur d'onde à 634 nm. Mettre l'absorbance à zéro avec une cuvette remplie d'eau distillée dans le chemin optique.

Mesurer l'absorbance de chacune des 5 solutions préparées. A la fin, vérifier que l'absorbance lue avec la cuvette d'eau distillée vaut toujours zéro. Dans le cas contraire, les mesures doivent être répétées.

### Exploitation des données

Calculer pour chacune des 5 solutions dont vous avez mesuré l'absorbance la concentration  $c$  (en  $\text{mg L}^{-1}$ ) de  $\text{Cu}^{2+}$  *qui est due à l'ajout-dosé*. N.B. : L'absorbance mesurée est due à la *concentration totale*  $c_{\text{tot}}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ , qui est la somme de la concentration due à l'ajout-dosé ( $=c$ ), et celle due à l'échantillon, encore inconnue ( $=x$ ) :

$$c_{\text{tot}} = c + x.$$

Construire une représentation graphique de l'absorbance  $A$  en fonction de la concentration *ajoutée*  $c$  de  $\text{Cu}^{2+}$  sur du papier millimétré. Choisir l'origine du repère de façon à ce que l'axe des ordonnées (sur lequel seront portées les valeurs d'absorbance) partage la feuille en deux parties égales.

Calculer la droite de régression  $A = \alpha c + \beta$  et son coefficient de corrélation  $R^2$ . Se servir à cette fin de la fonction EXCEL „RGP” ou d'une calculatrice.

D'après la loi de Beer-Lambert, *l'absorbance  $A$  est proportionnelle à la concentration totale  $c_{\text{tot}}$*  :

$$A \propto c_{\text{tot}}$$

Montrer comment la concentration inconnue  $x$  peut être obtenue à partir des paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  de la régression linéaire et trouver la valeur de  $x$ . Montrer qu'on peut obtenir  $x$  graphiquement (par extrapolation). N.B. Ceci est une astuce pratique s'il faut un résultat rapide bien qu'approximatif.

A partir de la concentration  $x$ , calculer le pourcentage en masse du Cu dans le lait.

### Questions

- 1.) Quel est l'autre constituant majeur du lait ?
- 2.) Quelles observations avez-vous faites lors de l'attaque acide du lait ?
- 3.) Etablir une équation qui les expliquent.
- 4.) De quel type de réaction s'agissait-il ?
- 5.) Aurait-on pu employer de l'acide chlorhydrique ou sulfurique au lieu de  $\text{HNO}_3$  ? Motiver.
- 6.) Quelle est la particule responsable de la coloration bleue intense dans les solutions qui contiennent  $\text{Cu}^{2+}$  et ammoniac ?
- 7.) Quelle est la géométrie de cette particule ?
- 8.) Dans cette expérience, nous nous sommes servi de la méthode des ajouts-dosés. On aurait pu trouver un résultat (probablement très satisfaisant) en mesurant l'absorbance d'une série de dilutions de la solution standard et l'absorbance de la solution de l'échantillon (après dilution). Les méthodes par ajouts-dosés sont expérimentalement plus compliquées. Néanmoins, on les utilise volontiers à cause d'un avantage important qu'elles présentent vis-à-vis des calibrations par séries de dilutions. Quel est cet avantage ?
- 9.) Proposer 4 autres techniques expérimentales par lesquelles on aurait pu effectuer ce dosage.