



MINISTÈRE  
DE L'ÉCONOMIE, DE L'INDUSTRIE  
ET DE L'EMPLOI

MINISTÈRE  
DU BUDGET, DES COMPTES PUBLICS  
ET DE LA FONCTION PUBLIQUE



**Direction générale de la concurrence, de la concurrence,  
de la consommation et de la répression des fraudes**

# Annales du concours externe de contrôleur Des 12 et 13 mars 2008

## Concours à dominante technologique et scientifique

EPREUVE N° 3 : à options

*durée 3 heures - coefficient 4*

**Le candidat doit choisir l'une des deux options ci-après :**

- **Option a)** - Physique et chimie (\*) ..... pages 2 à 8
- **Option b)** - questions relatives aux sciences et technologie  
des produits alimentaires ..... page 9

(\* ) 1° L'utilisation de calculatrice est autorisée (à l'exclusion de la fonction calculatrice des téléphones portables)

2° Les candidats choisissant l'option a) devront traiter les questions de physique et les questions de chimie sur des copies différentes.

Ils devront numéroter chaque feuille de la façon suivante :

- Ph. 1/3 Ph. 2/3 Ph 3/3 etc.... selon nécessité pour les questions de physique
- Ch. 1/3 Ch. 2/3 Ch. 3/3 etc.... selon nécessité pour les questions de chimie.

Il est rappelé que ces feuilles doivent rester anonymes

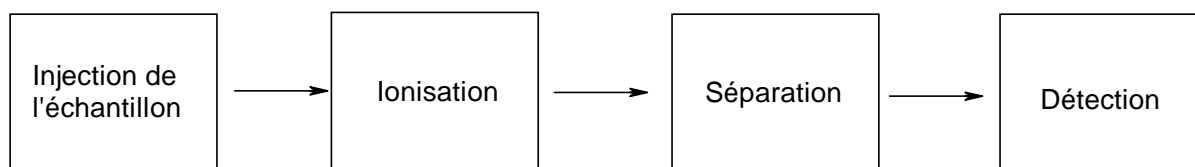
## Option A : Physique – Chimie

### Questions de physique

#### Partie I : étude d'un détecteur de spectromètre de masse

On se propose dans cette partie d'étudier le fonctionnement d'un analyseur utilisé dans un spectromètre de masse. Un spectromètre de masse est un appareil qui permet de déterminer la masse molaire d'un composé, et dans certains cas d'en déduire sa structure. Il existe un certains nombres d'analyseurs différents (quadripôle, temps de vol, trappe ionique...). Nous allons nous intéresser au TOF (Time Of Flight), ou analyseur à **temps de vol**.

Un spectromètre de masse peut se décomposer en quatre parties :



Une fois l'échantillon à analyser injecté, il est ionisé (plusieurs méthodes existent, mais elles ne seront pas développées ici), puis ces ions sont séparés dans l'analyseur (ce qui sera le sujet du problème suivant) avant d'être détectés (le signal obtenu est ensuite traité à l'aide d'un ordinateur).

#### Mouvement d'une particule chargée dans un champ électrique

I-1) Soient deux plaques parallèles  $P_a$  et  $P_b$ , distantes d'une distance  $d$ , portées respectivement au potentiel  $V_a$  et  $V_b$ . Quelle est la relation entre la tension  $U_{ab}$  entre ces plaques et les potentiels  $V_a$  et  $V_b$  ? Quelle est la norme du champ électrique (notée  $E$ ) entre ces plaques ? Donner les unités de chacune de ces trois grandeurs (potentiel, tension et champ électrique).

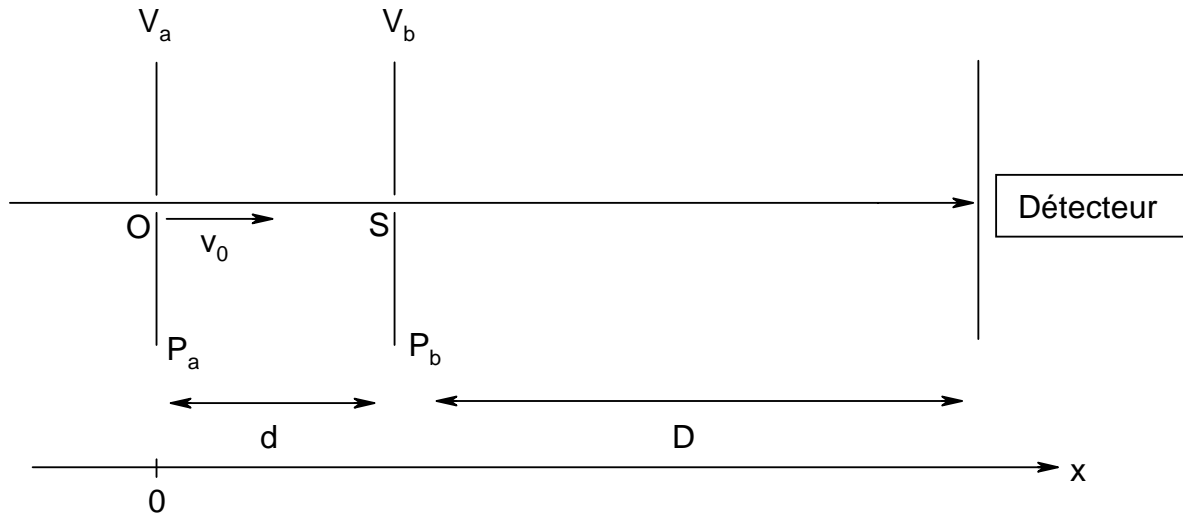
I-2) Si un électron arrive au point avec une vitesse  $v_0$ , perpendiculaire aux plaques, à quelles forces est-il soumis ? Donner le nom et les expressions de ces forces.

I-3) Faire un calcul d'ordre de grandeur de chacune de ces forces si on prend  $U = 5000$  V et  $d = 10$  cm. Conclure. Ce résultat s'applique pour toute la suite du problème.

I-4) Pour que l'électron se dirige de O vers S, quel doit être le sens du champ électrique? Justifier.

I-5) Dans le cas général, en appliquant la relation fondamentale de la dynamique, donner l'équation horaire du mouvement de l'électron entre O et S (équation  $x = f(t)$ ).

Application à la séparation de deux ions



On considère maintenant l'analyseur à temps de vol, constitué de deux parties distinctes : celle comprise entre O et S et celle comprise entre S et le détecteur. Il n'y a aucun champ électrique entre S et le détecteur.

Un laboratoire est chargé d'identifier d'éventuelles drogues dans un prélèvement sanguin. L'échantillon est préparé et injecté dans la chambre d'ionisation. Après ionisation, toutes les molécules sont monochargées (donc de charge  $+e$ ) et arrivent au point O avec une vitesse négligeable.

I-6) Après avoir donné l'expression de l'énergie cinétique dans le cas général, donner sa valeur pour un ion au point O.

Dans le cadre de ce problème, le théorème de l'énergie cinétique donnant la variation de l'énergie cinétique entre O et S s'exprime par :

$$Ec(S) - Ec(O) = q.E.d$$

I-7) En utilisant cette relation, montrer que tous les ions de même charge ont la même énergie cinétique en arrivant au point S. Montrer qu'en revanche, leur vitesse dépend de leur masse. Donner l'expression de cette vitesse  $v_s$ .

I-8) Quel est le type du mouvement entre la plaque  $P_b$  et le détecteur? Justifier.

I-9) Exprimer le temps mis pour l'ion pour aller de S au détecteur en fonction de D, m (masse de l'ion considéré), e et U (tension entre  $P_a$  et  $P_b$ ).

I-10) En déduire que si deux ions de même charge arrivent en même temps dans la chambre d'ionisation, ils atteindront le détecteur en des temps  $t_1$  et  $t_2$  tels que  $\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$ .

Le laboratoire a obtenu les résultats suivants : pour  $U = 25$  kV, et  $D = 1,50$  m, deux signaux ont été observés aux temps  $t_1 = 314 \mu s$  et  $t_2 = 415 \mu s$ .

I-11) En déduire les drogues présentes dans l'échantillon.

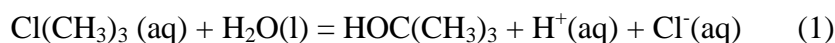
I-12) Pour augmenter la qualité du résultat, une des possibilité est d'augmenter les temps d'analyses. Quels sont les paramètres de l'appareil que l'on peut modifier et dans quel sens doit-on les modifier pour améliorer la qualité de l'analyse ?

# Questions de Chimie

## Partie II : Cinétique

On appelle réaction **avec ordre** une réaction de type  $A+B = C+D$  dont la **loi de vitesse** peut se mettre sous la forme :  $v = k[A]^p \cdot [B]^q$ , où  $v$  représente la vitesse de la réaction, c'est-à-dire la vitesse de disparition de  $A$  ou de  $B$ , ou encore la vitesse d'apparition de  $C$  ou de  $D$  (ces 4 vitesses sont identiques dans l'exemple précédent). Elle représente donc la variation de la concentration de  $A$  pendant un laps de temps donné et s'exprime en  $\text{mol.L}^{-1} \cdot [\text{temps}]^{-1}$ .  $k$  est la constante de vitesse dont l'unité varie selon la valeur de  $p$  et  $q$ , qui sont respectivement l'ordre partiel par rapport à  $A$  et l'ordre partiel par rapport à  $B$ . L'ordre global de la réaction est  $n = p+q$ .

On considère l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle :



II-1) Quel est le nom du chlorure de tertiobutyle en nomenclature officielle ? Le représenter en utilisant la représentation de Cram.

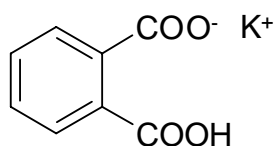
II-2) La réaction produit de l'acide chlorhydrique et un alcool : quel est son nom ?

II-3) De quel type de réaction s'agit-il ?

On souhaite suivre la vitesse avec laquelle s'effectue la réaction d'hydrolyse. Pour cela on prépare un erlenmeyer contenant 60 mL d'eau et 40 mL d'acétone. On introduit ensuite dans cet erlenmeyer 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{ClC}(\text{CH}_3)_3$  à l'aide d'une seringue et on déclenche le chronomètre. On prélève alors à intervalles de temps réguliers un volume  $V = 5,00 \text{ mL}$  du milieu réactionnel que l'on verse dans un bécher contenant environ 20 mL d'eau glacée et maintenu à une température de  $0^\circ\text{C}$  à l'aide d'un bain de glace. Le mélange est immédiatement dosé par une solution d'hydroxyde de sodium fraîchement préparée et préalablement étalonnée. La concentration de cette solution est d'environ  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  : son titre exact sera déterminé dans une première partie.

### Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium

Une solution de soude à environ  $1 \text{ mmol.L}^{-1}$  étant difficile à préparer directement, on prépare une solution à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , que l'on diluera ensuite 100 fois afin d'effectuer les dosages. La soude de concentration environ égale à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  est étalonnée par pesée d'hydrogénéphthalate de potassium, de formule :



On pèse une masse  $m = 0,3051$  g d'hydrogénéophthalate de potassium que l'on dissout dans environ 50 mL d'eau. Un dosage avec la soude suivi par colorimétrie donne un volume équivalent  $V_{eq} = 12,45$  mL.

II-4) Ecrire l'équation de la réaction ayant lieu lors de l'étalonnage.

II-5) Exprimer et calculer la concentration exacte de la soude [précision 0,8%].

II-6) Calculer le pH de la solution à l'équivalence. En déduire un indicateur coloré possible pour le dosage.

II-7) Quel volume doit-on prélever de cette solution pour préparer 500 mL de solution diluée 100 fois (V/V)? Donner la concentration de la solution ainsi obtenue.

II-8) Pourquoi doit-on préparer cette solution de soude au dernier moment? Ecrire la ou les équation(s) bilan correspondant aux réactions parasites pouvant se produire.

### Suivi cinétique

Dans le tableau suivant, on a reporté les volumes équivalents en solution d'hydroxyde de sodium trouvés lors des dosages des prises d'essai du milieu réactionnel :

t / s	100	200	300	600	900	1200	1500	3600
$V_{eq}$ / mL	3,25	6,20	8,90	15,80	21,05	25,00	28,10	36,65

II-9) Comment appelle-t-on l'opération consistant à introduire une partie du milieu réactionnel dans un environnement maintenu à basse température ? Quelle en est l'utilité ici?

II-10) Exprimer la loi de vitesse associée à la réaction (1) sachant que l'ordre partiel par rapport à l'eau est égal à 0. *Les notions de loi de vitesse et d'ordre partiel sont expliquées en début d'énoncé.*

II-11) En déduire l'unité de la constante  $k$  en fonction de  $p$ .

II-12) Calculer la concentration initiale en chlorure de tertio-butyle.

II-13) Après avoir donné l'équation du dosage, exprimer la concentration en acide chlorhydrique en fonction du volume de soude versé à l'instant  $t$  donné. En déduire la concentration en chlorure de tertio-butyle en fonction de ce volume.

II-14) Peut-on affirmer qu'à  $t = 60$  minutes la réaction est terminée ?

II-15) Qu'appelle-t-on temps de demi-réaction ? Donner ici une valeur approximative.

On peut montrer par le calcul que pour une réaction dont la loi de vitesse peut s'écrire sous la forme  $v = k[A]^p$ , on a :

- si  $p = 0$ ,  $[A] = [A]_0 - kt$

- si  $p = 1$ ,  $[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$

- si  $p = 2$ ,  $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

II-16) Donner, dans les trois cas envisagés, l'unité de  $k$ .

II-17) À l'aide des résultats expérimentaux, déterminer la valeur de  $p$  pour la réaction d'hydrolyse. En déduire la valeur de  $k$ . *Il n'est pas demandé de rendre le graphique utilisé.*

II-18) On constate que si on augmente la proportion de l'eau dans le solvant de réaction, la constante de vitesse  $k$  augmente. Proposer une explication.

Le suivi cinétique de cette réaction peut se faire de manière plus simple et plus rapide par conductimétrie ou directement par suivi pH-métrique.

II-19) Expliquer le principe d'un conductimètre.

II-20) Donner l'allure de la courbe obtenue en traçant  $\sigma = f(t)$ .

II-21) Donner l'allure de la courbe obtenue en traçant  $\text{pH} = f(t)$ . Pourquoi n'a-t-on pas choisi cette dernière méthode?

Le suivi cinétique d'une réaction de type  $S_N2$  donne une loi de vitesse faisant apparaître un ordre partiel égal à 1 pour chacun des deux réactifs.

II-22) Exprimer la vitesse de réaction.

### **Partie III : Autour de l'atome d'azote**

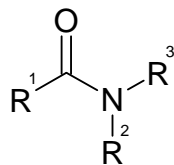
III-1) Donner la configuration électronique de l'atome d'azote ( $Z = 7$ ). *On donnera la réponse en utilisant soit le remplissage des sous-couches  $s, p, d, f...$  soit le remplissage des couches  $K, L, M...$*  Combien a-t-il d'électrons de valence? Quels sont les éléments situés juste avant et juste après l'azote dans la classification périodique?

III-2) Donner les formules de Lewis des molécules d'ammoniac, de monoxyde d'azote et de dioxyde d'azote.

III-3) Expliquer le principe de la théorie VSEPR ou théorie de Gillespie.. Représenter alors en représentation de Cram la molécule d'ammoniac en précisant sa géométrie.

III-4) Le dioxyde d'azote a tendance à se dimériser sous forme  $N_2O_4$ . Proposer une explication.

On se propose de synthétiser un amide en laboratoire. On donne ci-dessous la forme générale d'un amide :



Ce type de composé peut être obtenu en faisant réagir une amine sur un chlorure d'acyle, le mécanisme étant de même type qu'un mécanisme d'estérification.

III-5) Donner l'équation-bilan d'une réaction d'estérification en prenant un alcool et un chlorure d'acyle de votre choix.

III-6) Quel danger dû aux sous-produits peut représenter cette réaction? Comment peut-on régler ce problème expérimentalement ?

III-7) Quel intérêt peut-on avoir à utiliser un chlorure d'acyle plutôt qu'un acide carboxylique? Quel autre dérivé d'acide peut-on utiliser? Quel type de sous-produit forme-t-on dans ce cas?

On mélange 13 g de diéthylamine et 3,5 mL de chlorure de butanoyle dans 50 mL de dichlorométhane. La réaction se fait à froid (température d'environ 0°C) pendant 20 minutes.

III-8) Ecrire l'équation bilan de réaction. Proposer un mécanisme en se basant sur le mécanisme d'estérification.

III-9) Calculer la quantité de matière de chacun des réactifs introduits.

III-10) Pour justifier ce choix dans les quantités de matières des réactifs, écrire la réaction possible entre l'amine de départ et le sous produit de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre thermodynamique  $K^\circ$ . En déduire la nombre minimum d'équivalents d'amine à introduire au départ. Conclure par rapport à l'expérience.

III-11) Après purification du milieu réactionnel, on obtient 3,70 g de produit final. Calculer le rendement de la synthèse.

# Données

## Produits organiques et minéraux:

$C(CH_3)_3OH$  :  $M = 74,12 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $t_f = 25,3^\circ\text{C}$  ;  $t_{eb} = 82-83^\circ\text{C}$   
R 11-20 / S 9-16 ;  $d = 0,780$

$C(CH_3)_3Cl$  :  $M = 92,57 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $t_f = -28^\circ\text{C}$  ;  $t_{eb} = 51^\circ\text{C}$   
R11 / S 9-16-29 ;  $d = 0,850$

$(C_2H_5)_2NH$  :  $M = 73,14 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $t_f = -49,8^\circ\text{C}$  ;  $t_{eb} = 55,5^\circ\text{C}$   
 $d = 0,7060$  ;  $pK_A = 11$

$C_4H_9OCl$  :  $M = 106,6 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $t_f = -89^\circ\text{C}$  ;  $t_{eb} = 102^\circ\text{C}$   
 $d = 1,026$

$C_8H_{17}NO$  :  $M = 143,23 \text{ g/mol}^{-1}$

Hydrogénophthalate de potassium ( $C_8H_5KO_4$ ) :  $M = 204,23 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $pK_{A1} = 2,9$ ,  $pK_{A2} = 5,1$

## Zones de virage de quelques indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Zone de virage
Phenolphtaléine	8,2-10
Bleu de bromophénol	2,8-4,6
Thymolphthaléine	9,3-10,5
Rouge de méthyle	6,8-8,4

## Conductivité molaire limite $\lambda^0$ en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ :

Nature de l'ion	$H_3O^+$	$Cl^-$	$Na^+$	$OH^-$
$\lambda^0$	34,99	7,63	5,01	19,92

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Charge et masse d'un électron :  $e = -1,6.10^{-19} \text{ C}$  ;  $m_e = 9,1.10^{-31} \text{ kg}$

## Masses molaires de quelques drogues (en $\text{g.mol}^{-1}$ ) :

Morphine : 285

Codéine : 299

Héroïne : 369

Cocaïne : 303

Mescaline : 211

## **Option B : Questions relatives aux sciences et technologies des produits alimentaires.**

L'impact des technologies de conservation sur le conditionnement des aliments.