

Corrigé technicien de recherche Culture 2006 : physico-chimie

Proposition de corrigé — non officielle. Concours externe de technicien de recherche du ministère de la Culture, session 2006, spécialité 2, physico-chimie. Durée : deux heures ; coefficient 2. Correction de l'écrit des pages 5 à 7 du recueil, et non des autres spécialités ni de l'oral.

Sujet officiel · Annales de ce concours ou examen

Périmètre de la proposition

Cette correction traite l'écrit de **physico-chimie**, spécialité 2 du concours externe 2006, soit les questions 1 à 12 des pages 5 à 7 du recueil officiel. Les autres spécialités et l'entretien personnel ne sont pas corrigés ici.

Nomenclature et formules — 5 points

1. Préfixes et puissances de dix

Unité	Correspondance
Microlitre	$1\ \mu\text{L} = 10^{-6}\ \text{L}$
Nanomètre	$1\ \text{nm} = 10^{-9}\ \text{m}$
Kilogramme	$1\ \text{kg} = 10^3\ \text{g}$
Picoseconde	$1\ \text{ps} = 10^{-12}\ \text{s}$
Femtomole	$1\ \text{fmol} = 10^{-15}\ \text{mol}$

2. Composés et noms

L'oxyde de titane IV est TiO_2 : Ti^{4+} est compensé par deux O^{2-} . L'oxyde de fer II est FeO . Le sulfate de baryum est BaSO_4 , associant Ba^{2+} et SO_4^{2-} .

Les formules semi-développées sont :

- éthanoate d'éthyle : $\text{CH}_3\text{--C(=O)--O--CH}_2\text{--CH}_3$;
- pentan-3-one : $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--C(=O)--CH}_2\text{--CH}_3$;
- cyclohexane : un cycle de six groupes CH_2 , avec uniquement des liaisons simples ;
- acide benzoïque : $\text{C}_6\text{H}_5\text{--C(=O)--OH}$.

HNO_3 est l'**acide nitrique** ; KHCO_3 , l'**hydrogénocarbonate de potassium**, aussi appelé bicarbonate de potassium ; $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, le **chloroéthène**, ou chlorure de vinyle.

3. Fonctions des molécules A et B

Dans A, le motif **C(=O)–O** appartient à un ester cyclique, ou **lactone**. Les deux OH portés par les carbones de la double liaison constituent des **fonctions émol** : ce ne sont pas les alcools primaire et secondaire demandés.

L'alcool **primaire** est le groupe terminal **CH₂OH**. L'alcool **secondaire** est le groupe **CHOH**, placé à côté de ce CH₂OH et relié à deux carbones. Il faut les distinguer des OH émoliques du cycle.

Dans B, la fonction **amide** est le motif **C(=O)–N(C₂H₅)₂**, entre le noyau aromatique et les deux groupes éthyle. L'azote du cycle est distinct de l'azote de l'amide.

4. Ions et symboles

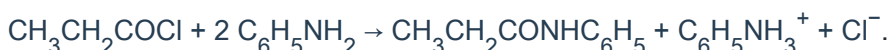
Dans le cadre des ions usuels de cet exercice, les écritures à écarter sont **Ag⁴⁺**, remplacé par l'ion argent courant **Ag⁺**, et **Cl²⁻**, remplacé par **Cl⁻**. Il ne s'agit pas d'affirmer qu'aucun état d'oxydation inhabituel ne pourrait exister dans une espèce particulière ; ces écritures ne représentent pas les ions simples attendus ici.

Les autres écritures proposées sont celles des ions usuels : Fe^{3+} , Fe^{2+} , H^+ , OH^- , Al^{3+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et Cu^{2+} . H^+ est la notation simplifiée ; en solution aqueuse, on considère notamment H_3O^+ .

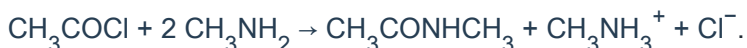
Na : **sodium** ; K : **potassium** ; N : **azote** ; F : **fluor** ; S : **soufre** ; Mg : **magnésium** ; Sb : **antimoine** ; Sn : **étain**.

5. Équations de formation d'esters ou d'amides

Première réaction : **A = CH₃–CH₂–COCl** et **B = C₆H₅–NH₃⁺**. Une molécule d'aniline forme l'amide ; l'autre capte le proton :

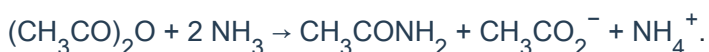


Deuxième réaction : **D = CH₃NH₂** et **E = CH₃CONHCH₃**, soit le N-méthyléthanamide :



Troisième réaction : une possibilité est **F = CH₃CH₂CH₂COOH**, **G = CH₃CH(OH)CH₃** et **H = H₂O**. L'acide butanoïque et le propan-2-ol forment le butanoate de propan-2-yle et de l'eau. Cette estérification est un équilibre ; la flèche ne garantit pas une conversion totale.

Quatrième réaction : **I = (CH₃CO)₂O**, l'anhydride éthanoïque ; **J = CH₃CONH₂**, l'éthanamide ; **K = NH₄⁺** :



Ces équations respectent les nombres d'atomes et la charge électrique totale.

pH et masse molaire — 3 points

6. Masse molaire de l'éther

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ contient quatre carbones, dix hydrogènes et un oxygène : $M = 4 \times 12 + 10 \times 1 + 16 = 74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

7. pH et dilution

Pour HCl, acide fort supposé totalement dissocié à cette concentration : $\text{pH} = -\log_{10}(5 \times 10^{-4}) \approx 3,30$.

Pour NaOH, base forte, à 25 °C avec $\text{pH} + \text{pOH} = 14$: $\text{pOH} = 3$, donc $[\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La concentration de NaOH vaut donc $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La température est une hypothèse nécessaire à l'utilisation de la constante 14.

Ajouter de l'eau à une solution est une **dilution**. En supposant les volumes additifs, le volume final est 500 mL. La masse de soluté conservée est $30 \times 0,100 = 3 \text{ g}$; la concentration finale vaut $3/0,500 = 6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

8. Préparation de la solution de NaCl

La quantité de matière est $n = cV = 0,5 \times 2 = 1 \text{ mol}$. La masse est donc $m = nM = 58,5 \text{ g}$. On dissout cette masse puis on ajuste le volume final à 2 L ; on ne l'ajoute pas simplement à 2 L d'eau.

Absorbance — 3 points

9. Les quatre affirmations

La relation du sujet est celle de **Beer–Lambert**. Pour employer le coefficient du graphique en $\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, il faut l'exprimer avec l en mètres et n/V en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$.

a. Faux. Le maximum d'absorption est voisin de 410 nm, dans le violet et le bleu, et non dans le rouge.

b. Vrai. L'absorption préférentielle des courtes longueurs d'onde visibles laisse surtout passer les couleurs complémentaires, donnant une apparence rouge orangée.

c. Faux. Dans le modèle du gaz parfait, $n/V = P/(RT)$. À pression fixée, ce rapport **diminue** lorsque la température absolue augmente.

d. Faux. À 27 °C, $T \approx 300 \text{ K}$; à 400 nm, on lit $\epsilon \approx 15 \text{ m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Avec $l = 0,05 \text{ m}$:

$n/V = 25/(8,31 \times 300) \approx 0,010 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et $A \approx 15 \times 0,05 \times 0,010 = 0,0075$, très loin de 1,5. La lecture approximative du graphique ne peut pas expliquer un tel écart.

Lumière — 3 points

10. Prisme et lame de verre

a. Faux. La célérité dépend du milieu : dans un milieu transparent, $v = c/n$.

b. Vrai en général. Les deux réfractions d'un prisme dévient un faisceau monochromatique. Il n'y a pas pour autant plusieurs couleurs à séparer.

c. Vrai pour un prisme usuel de verre dans l'air. La fréquence reste constante au passage de l'interface ; la célérité et donc $\lambda = v/f$ diminuent dans le verre. À la sortie dans l'air, elles retrouvent leurs valeurs initiales.

d. Faux. Le verre est dispersif : son indice dépend de la longueur d'onde, ce qui permet au prisme de séparer les couleurs.

e. Faux si l'on entend une dispersion angulaire à la sortie. Avec des faces parallèles et le même milieu de part et d'autre, les rayons émergents restent parallèles au rayon incident : les déviations angulaires se compensent. À incidence oblique, leurs **décalages latéraux** peuvent toutefois dépendre de la couleur. La formulation ne doit pas conduire à nier cette séparation latérale possible.

Niveaux d'énergie — 3 points

11. Raies du sodium

Les niveaux d'énergie électroniques sont discrets. Lorsqu'un électron passe d'un niveau supérieur à un niveau inférieur, l'atome émet un photon dont l'énergie vaut la différence des deux niveaux. Seules certaines différences sont possibles, d'où un **spectre de raies**.

Pour $\lambda = 589 \text{ nm}$:

$$E = hc/\lambda = (6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8)/(589 \times 10^{-9}) \approx 3,37 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

En divisant par $1,6 \times 10^{-19} \text{ J par eV}$: **$E \approx 2,11 \text{ eV}$** . Sur le diagramme, la différence entre $-3,03 \text{ eV}$ et $-5,14 \text{ eV}$ est $2,11 \text{ eV}$: il s'agit de la transition **du niveau 2 vers le niveau 1**, avec émission.

Techniques d'analyse — 3 points

12. Étudier l'écaille de peinture

Observation. Le microscope optique montre la couleur, la texture et la succession des couches, sur l'écaille ou une coupe préparée. Le MEB offre une observation plus fine de la morphologie et des interfaces ; les deux observations sont complémentaires.

Composition. Le MEB-EDS indique des éléments, pas directement des molécules. Avec le seuil expressément donné dans le sujet, il peut détecter le **calcium** du carbonate, mais pas C, N, O ou H. Il ne suffit donc pas à identifier le carbonate ni le liant protéinique. L'IR met en évidence les groupements carbonate et les bandes caractéristiques des protéines, notamment celles des liaisons amide. Une CPG peut contribuer à caractériser un liant après une préparation adaptée ; on ne peut pas injecter directement une protéine entière, non volatile, et attendre un chromatogramme exploitable.

Structure. La diffraction des rayons X identifie les phases cristallines du carbonate de calcium, par comparaison avec des références. Elle ne caractérise pas à elle seule une protéine amorphe. L'IR renseigne sur les liaisons et groupements moléculaires ; ses résultats doivent être comparés à des spectres de référence.

Préparation.

Technique	Préparation possible et limite
MO	Écaille observée directement, ou coupe incluse et polie ; conserver l'orientation des couches
MEB-EDS	Fragment ou coupe sur support, avec préparation et conductivité adaptées au mode de mesure ; tenir compte d'une éventuelle métallisation
XRD	Petite fraction en poudre ou dispositif de microdiffraction adapté ; l'analyse dépend de la quantité et de la cristallinité
IR	Microfragment, transmission entre supports appropriés, pastille de KBr, ou contact ATR selon l'équipement
CPG	Extraction et, pour l'étude des protéines, hydrolyse puis dérivatisation des acides aminés pour les rendre analysables ; solution compatible avec l'injection

On documente d'abord l'échantillon et on répartit les fragments avant les analyses destructives. L'emploi de l'infrarouge et de la chromatographie pour les liants était déjà étudié dans le programme [Binding Media du Getty Conservation Institute, 1989–1999](#). Ces résultats ne permettent pas de promettre qu'une seule analyse suffirait à identifier tous les constituants d'une peinture.