



LE GOUVERNEMENT  
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG  
Ministère de l'Éducation nationale,  
de l'Enfance et de la Jeunesse

Direction générale des ressources humaines et  
des affaires juridiques  
Service ressources humaines – AE/PM/ED  
concours.epp@men.lu

Le Ministre de l'Éducation nationale,  
de l'Enfance et de la Jeunesse,

Vu la loi modifiée du 10 juin 1980 portant planification des besoins en personnel enseignant de l'enseignement secondaire, 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, notamment l'article 7 ;

### **Arrête :**

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

#### **1. 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.

## **2. 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. À 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 **08 NOV. 2021**

Le Ministre de l'Éducation nationale,  
de l'Enfance et de la Jeunesse,



Claude MEISCH

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**

Question

1

12 points

## Stoffchemie

**A** ist ein Metall mit folgenden physikalischen Eigenschaften: silberweiss, glänzend, an der Luft schnell anlaufend, Schmelzpunkt  $845\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Siedepunkt  $1483\text{ }^{\circ}\text{C}$ , weich, Dichte  $1,54\text{ g/cm}^3$ . Am Aufbau der Erdkruste ist **A** mit  $3,39\%$  beteiligt und es findet sich in der Natur hauptsächlich als Carbonat, Sulfat, Silicat, Phosphat und Fluorid.

An der Luft verbrennt **A** mit orange-roter Flamme unter Bildung eines Oxids **B** und eines Nitrids **C**.

**A** reagiert langsam mit Wasser zu einem schwerlöslichen Stoff **D** und einem brennbaren Gas **E**.

**B** reagiert ebenfalls mit Wasser zu **D**.

Die wässrige Lösung von **D** reagiert mit Kohlendioxid zu einem weissen Niederschlag **F**.

**F** löst sich bei einem Überschuss von Kohlendioxid zu **G** auf.

Ein Kristall von **F** zeigt das Phänomen der Lichtdoppelbrechung.

Durch thermische Zersetzung von **F** erhält man wieder **B**.

**A** reagiert mit **E** zu einer Verbindung **H** welche als Reduktionsmittel eingesetzt wird.

Im Solvay-Verfahren wird **F** mit Natriumchlorid zu **I** und Soda umgesetzt.

Setzt man Sulfat-Ionen zu einer wässrigen Lösung von **I** zu, dann erhält man einen weissen, schwerlöslichen Stoff **J**.

Erhitzt man **J** in Gegenwart von Kohlenstoff erhält man **K** welches beim Bestrahlen mit Röntgen-, Alpha- oder UV-Strahlen sichtbares Licht aussendet.

Identifizieren Sie die Stoffe **A - K** und schreiben Sie die chemischen Gleichungen für alle oben genannten Reaktionen.

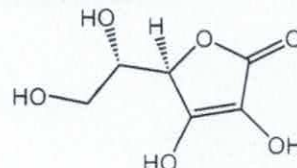
Question

2

12 points

### Dosage acido-basique de l'acide ascorbique dans un comprimé

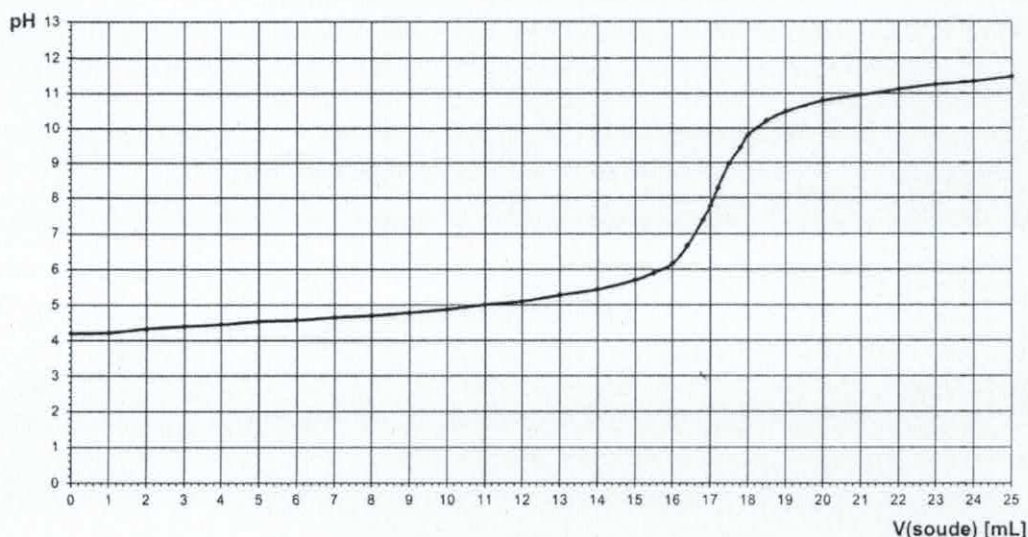
Les comprimés tamponnés de vitamine C contiennent des quantités molaires égales d'acide ascorbique et d'ascorbate (souvent de sodium). On se propose de doser un comprimé de vitamine C à 500 mg avec de la soude.



Un comprimé est broyé dans un mortier, puis entièrement introduit dans une fiole jaugée de 100 mL. On ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge. Une prise de 10 mL de cette solution est ensuite dosée par de la soude 0,0083 M.

La courbe de titrage se présente ainsi :

pH en fonction du volume de soude 0.0083 M ajouté



Dans les conditions du dosage, la vitamine C est un monoacide.

- Donner le nom systématique de la soude.
- Dans la formule de structure indiquée (L), déterminer la stéréochimie de tous les atomes de carbone asymétriques selon la nomenclature CIP.
- Expliquer l'origine de l'acidité de l'acide ascorbique, en vous basant sur des considérations électroniques. Indiquer le groupe qui en est responsable.
- Déterminer le  $pK_a$  de l'acide ascorbique à l'aide du graphique.
- Dresser l'équation de protolyse, utiliser les formules en bâtonnets.
- Déterminer le point d'équivalence.
- Calculer la masse d'acide ascorbique dans le comprimé. La comparer avec l'indication du fabricant.
- L'acide ascorbique peut également être dosé par iodométrie : la vitamine C est oxydée en acide déshydroascorbique  $C_6H_6O_6$  par l'anion iodate qui est réduit en anion iodure. Dresser le système redox.

Concours de recrutement en chimie année: 2023

Epreuve A numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

3

12 points

### Elektrolyse einer Natriumsulfatlösung

Ein Strom von 4 Ampere fließt durch eine Lösung von 10 g Natriumsulfat in 100 mL Wasser, bis die Lösung aufgrund der Knallgasentwicklung einen Massenanteil von 40% Natriumsulfat erreicht hat. Von der Verdunstung des Wassers soll abgesehen werden, und die Konzentrationsunterschiede in der Lösung werden durch Rühren ausgeglichen.

1. Formulieren Sie die Gleichung der Reaktion die an der Kathode abläuft.
2. Formulieren Sie die Gleichung der Reaktion an die an der Anode abläuft.
3. Formulieren Sie die Gesamtgleichung.
4. Wie viel Wasser muss zerlegt werden, damit ein Massenanteil von 40% Natriumsulfat erreicht wird?
5. Wie lange muss der Strom dafür fließen ?

Farady Konstante:  $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Elementarladung:  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$



Question

4

12 points

**Soufre et composés**

1. Donner la configuration électronique de l'atome de soufre (à l'état fondamental).
2. Écrire la formule de Lewis des molécules suivantes :
  - difluorure de soufre
  - tétrafluorure de soufre
  - hexafluorure de soufre

Expliquer les différentes valences de l'atome de soufre dans ces composés.

3. Écrire la formule de Lewis des espèces suivantes et déterminer leur géométrie à l'aide de la méthode VSEPR.
  - dioxyde de soufre
  - chlorure de sulfuryle  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$
  - tétrafluorure de thionyle  $\text{SOF}_4$
  - ion sulfite

*N.B. Dans toutes les espèces l'atome de soufre est l'atome central.*

Question

5

12 points

**Stickstoffmonoxid**

1. Erstellen Sie das Energiediagramm der Atom- und Molekülorbitale von NO, wobei zu beachten ist, dass es sich um ein einfaches Diagramm handelt. Die Elektronegativität von O und N beträgt 3,5 bzw. 3,0 auf der Pauling-Skala. Welche magnetische Eigenschaft besitzt NO? Begründen Sie dies!
2. Berechnen Sie die Bindungsordnung von NO?
3. Schreiben Sie die Lewis-Formel des Nitrosylkations  $\text{NO}^+$  und die des Stickstoffmonoxids NO.
4. Das Dipolmoment von NO beträgt 0,16 D und der Internuklearabstand zwischen N und O beträgt 115 pm. Berechnen Sie den partiellen Ionencharakter der NO-Bindung. (1 D =  $3,335 \cdot 10^{-30}$  Cm ; Elementarladung  $e^- = -1,602 \cdot 10^{-19}$  C)

Concours de recrutement en chimie année: 2023

Epreuve A numéro candidat: \_\_\_\_\_

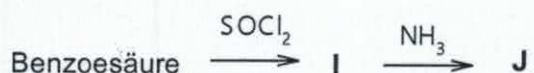
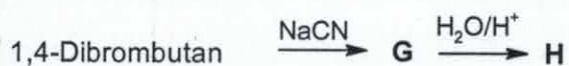
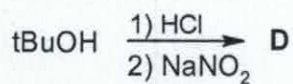
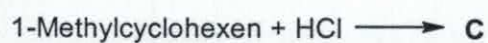
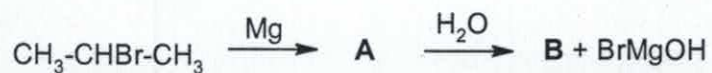
Question

6

12 points

### Reaktionen der organischen Chemie

Geben Sie für folgende Reaktionen die Formeln und Namen der Stoffe **A-L** an.



Concours de recrutement en chimie année: '2023

Epreuve A

numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

7

12 points

Un composé organique X de formule brute  $C_xH_xO$  est insoluble dans l'eau, insoluble dans une solution diluée d'hydrogencarbonate de sodium, mais soluble dans une solution de soude.

a. Ces indications permettent-elles de tirer une conclusion quant à la nature de X ?

b. 0,061 g de ce composé sont traités en milieu éther anhydre par un excès de bromure d'éthylmagnésium. Le gaz produit lors de la réaction est recueilli et son volume, mesuré dans les conditions normales de température et de pression, est de 11,2 mL. En déduire la masse molaire et la formule brute pour X. Calculer ensuite le degré d'insaturation de X et proposer différentes formules de structure semi-développées (avec nom) de X.

Question

8

12 points

**Solubilité du bromure d'argent dans l'ammoniaque**

a. Produit de solubilité du bromure d'argent

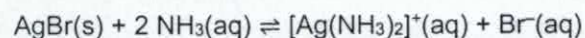
Le bromure d'argent est un sel peu soluble, sa solubilité maximale dans l'eau distillée vaut  $7,1 \cdot 10^{-7}$  M. Donnez l'équation d'équilibre et calculez le produit de solubilité  $K_{ps}$  du bromure d'argent.

b. Établissement de la réaction globale

(i) Le bromure d'argent est un sel peu soluble

(ii) L'ion argent est bien soluble dans l'ammoniaque,  $K_f = 1,6 \cdot 10^7$ .

Donnez les équations pour (i) et (ii) et montrez que la réaction globale vaut:



Déterminez la valeur de  $K_c$ , constante d'équilibre de la réaction globale et justifiez le calcul. Donnez le nom du complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

c. Calculez la solubilité du bromure d'argent dans l'ammoniaque 3,0 M.

Question

9

12 points

**Diagramme d'Ellingham et oxydes métalliques**

- 1) En utilisant le diagramme d'Ellingham (annexe 1) :
  - a) Estimer les températures pour lesquelles ZnO peut être réduit en zinc par C respectivement CO.
  - b) Estimer la température pour laquelle le CO est l'oxyde de carbone le plus stable en présence d'un excès de carbone.
  
- 2) On aimerait réduire le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en chrome métallique par du carbone en faisant intervenir le couple CO/C.
  - a) En utilisant les données thermodynamiques (annexe 1), insérer la droite du couple  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  dans le diagramme d'Ellingham en annexe (ignorer les changements d'état du chrome) et justifier la pente de cette droite.
  - b) Calculer la température à partir de laquelle le carbone est capable de réduire  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
  - c) En calculant la constante d'équilibre K, montrer que cette réaction de réduction de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  est totale pour une température de 1900 K. (Donnée :  $R = 8,31441 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
  
- 3) On donne les valeurs correspondantes des enthalpies libres standard pour diverses températures relatives aux réactions de formation de l'oxyde de cuivre (I) (réaction 1) et de l'oxyde de cuivre (II) (réaction) à partir d'une mole de dioxygène.

| T (K)  | 300   | 800   | 1300  |
|--|-------|-------|-------|
| $\Delta G^\circ_{(1)} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | - 300 | - 230 | - 160 |
| $\Delta G^\circ_{(2)} (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | - 260 | - 170 | - 80  |

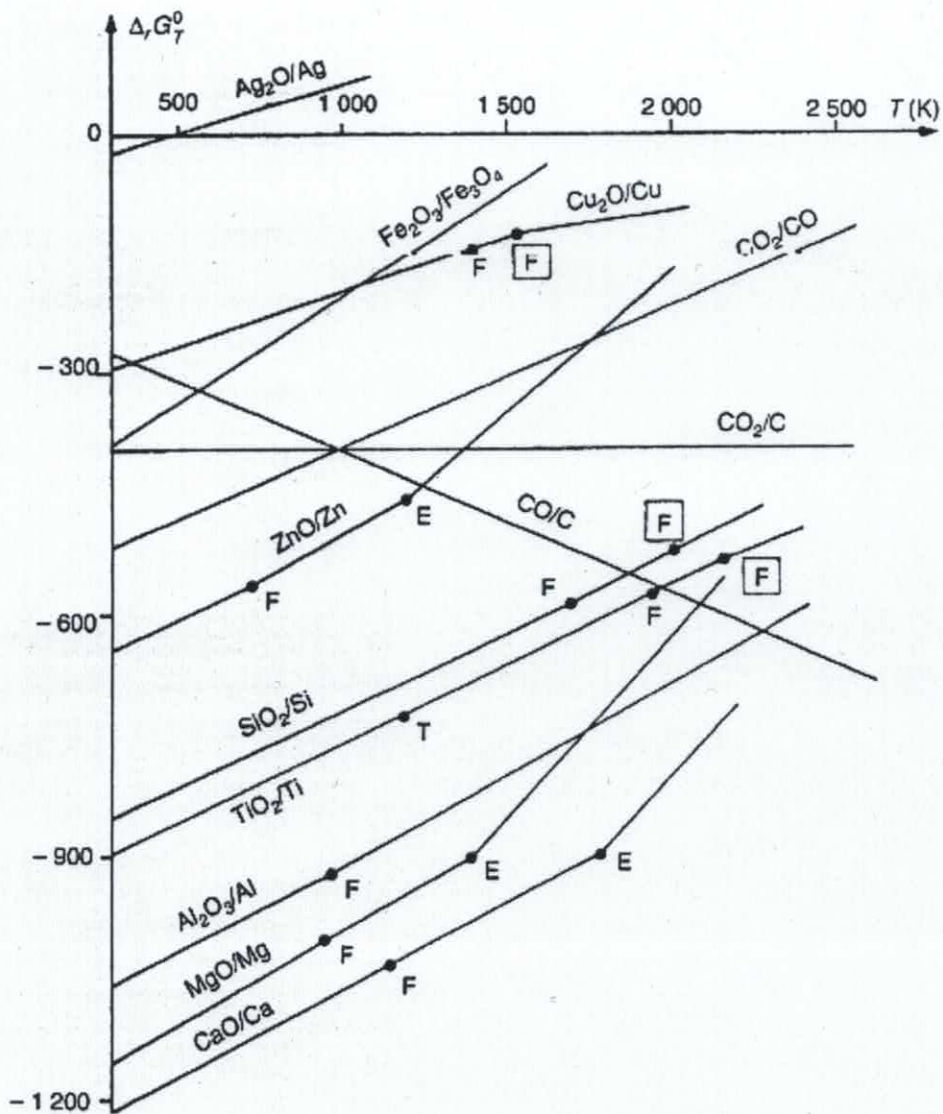
La représentation graphique des variations d'enthalpie  $\Delta G^\circ_{(1)}$  et  $\Delta G^\circ_{(2)}$  en fonction de la température T donnent deux droites.

- a) Expliquer, sans calcul, le signe des pentes des droites obtenues.
- b) Trouver les valeurs respectives de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  pour les réactions (1) et (2).
- c) Écrire l'équilibre de dismutation (réaction 3) de l'oxyde de cuivre (I) en oxyde de cuivre (II) et en cuivre métallique et exprimer  $\Delta G^\circ_{(3)}$  en fonction de T. En conclure que l'existence simultanée des trois solides cuivre, oxyde de cuivre (I) et oxyde de cuivre (II) est impossible.

## Annexe 1 : Données thermodynamiques

| Composé                            | $\Delta H_f^\circ$ (kJ · mol <sup>-1</sup> ) | $S^\circ$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|--|--|
| C (graphite)                       | 0  | 5,74   |
| CO (g)                             | - 110,5                                      | 197,67   |
| CO <sub>2</sub> (g)                | - 393,5                                      | 213,74   |
| O <sub>2</sub> (g)                 | 0  | 205,04   |
| Cr (s)                             | 0  | 23,77  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) | - 1139,7                                     | 81,2   |

Diagramme d'Ellingham



Concours de recrutement en chimie année: 2023

Epreuve A numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

10

12 points

Identification de molécules organiques par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$

- 1) Un monoalcool **A** à chaîne carbonée aliphatique et saturée a une teneur en oxygène de 21,60%.
  - a) Trouver la formule brute de l'alcool **A**.
  - b) Donner les formules semi-développées des 4 isomères possibles pour l'alcool **A**.
  - c) Sachant que le solvant utilisé  $\text{CDCl}_3$  permet le couplage à travers l'atome hétérogène O, donner pour chacun des 4 isomères, le nombre et le type (singulet, doublet, triplet, etc.) de pics qu'on observerait en RMN  $^1\text{H}$ . Ne considérer que les couplages vicinaux.
  - d) Exploiter le spectre  $^1\text{H}$  (annexe 1) et identifier l'alcool **A** en attribuant les différents pics aux différents protons contenus dans l'alcool **A**.
  - e) Montrer que le spectre  $^{13}\text{C}$  seul (annexe 2) permet aussi de déterminer la structure de l'alcool **A**.
  
- 2) Une molécule organique **B** inconnue a pour formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ .
  - a) Déterminer le nombre d'insaturations contenues dans la molécule **B**.
  - b) En exploitant le spectre  $^1\text{H}$  de la molécule **B** (annexe 3) et le tableau des constantes de couplages  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (annexe 5), identifier les fragments contenus dans la molécule **B**. Expliquer votre raisonnement en détail.

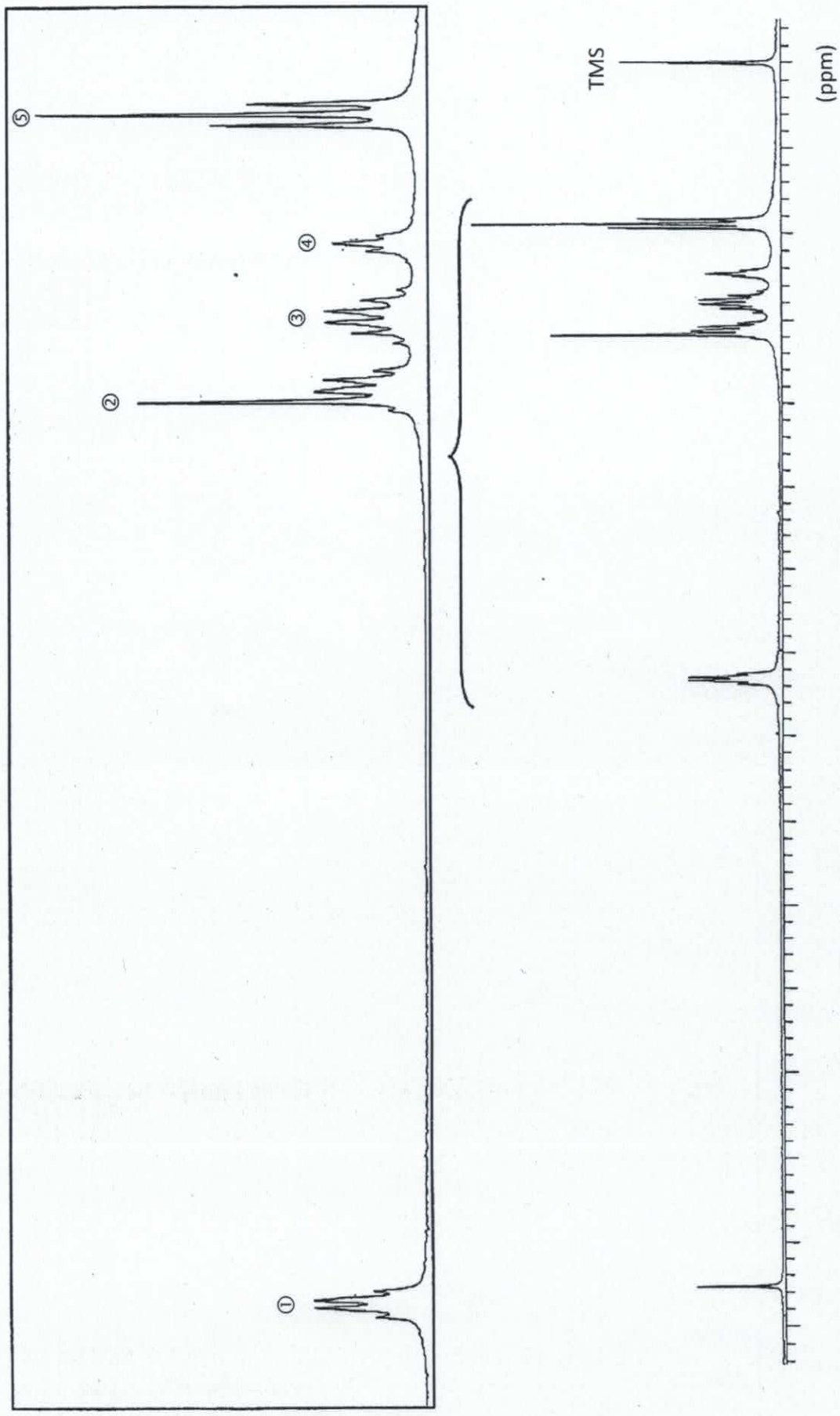
Le pic observé à 166 ppm sur le spectre  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  large bande (annexe 4) est dû à la présence d'une fonction ester.

- c) En consultant le tableau des déplacements chimiques (annexe 6), proposer une formule semi-développée et un nom pour la molécule **B**.



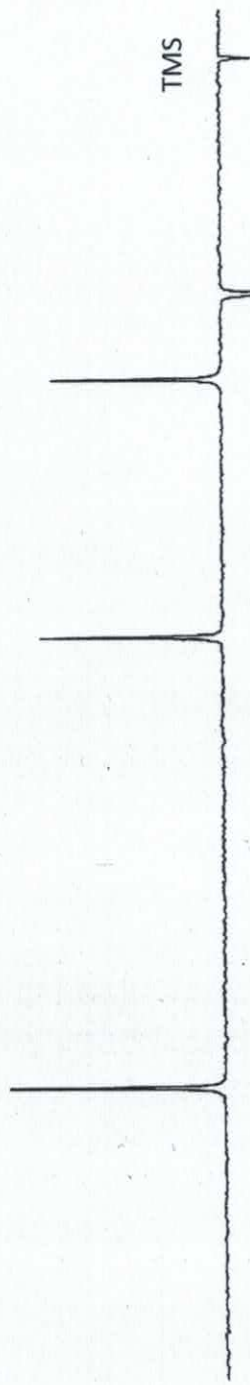
Q10

Annexe 1 :  $^1\text{H}$  inconnue 1 /  $\text{CDCl}_3$  (0,05 M) / TMS, spectromètre 300 MHz

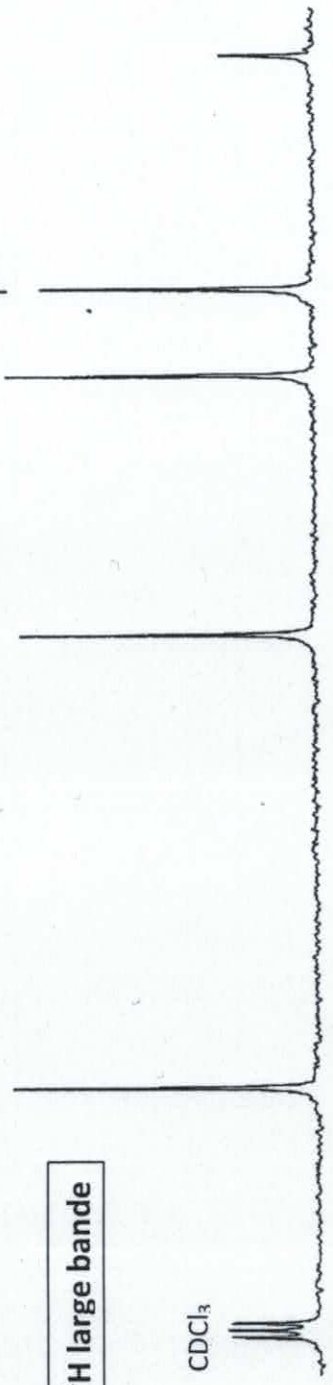


Annexe 2 :  $^{13}\text{C}$  inconnue 1 /  $\text{CDCl}_3$  (0,05 M) / TMS, spectromètre 300 MHz

$^{13}\text{C}$  DEPT



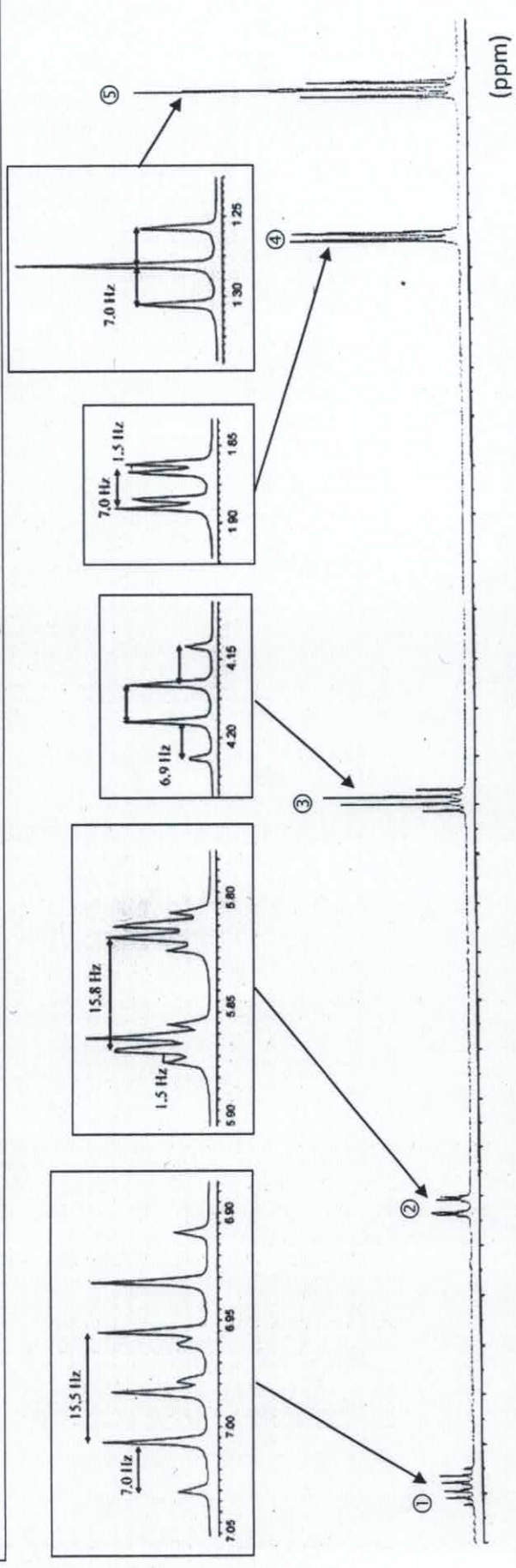
$^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  large bande



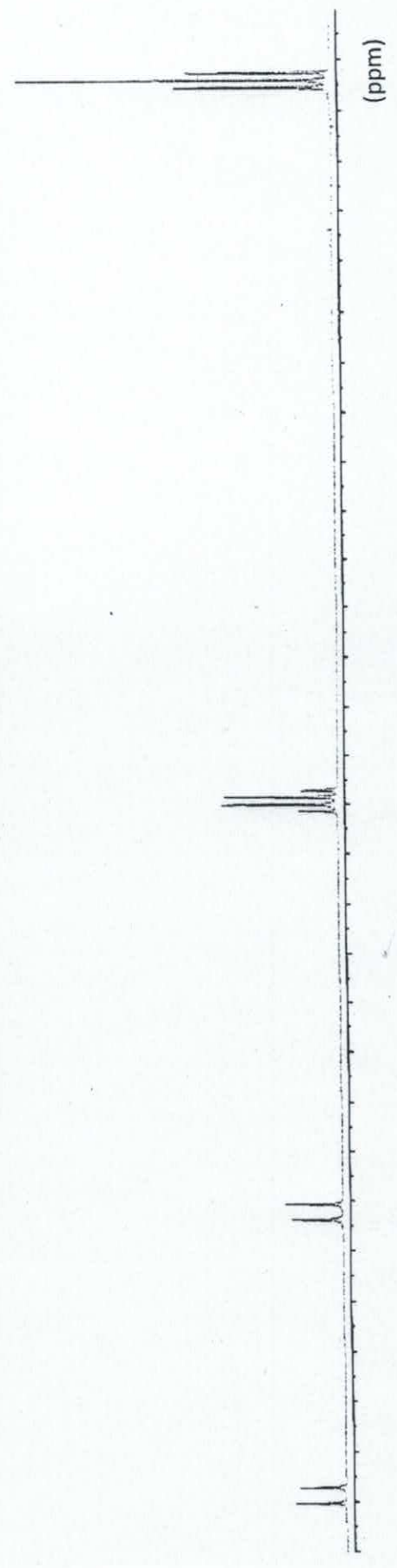
$^{13}\text{C}$  simple impulsion



Annexe 3 :  $^1\text{H}$  inconnue 2 /  $\text{CDCl}_3$  / TMS, spectromètre 250 MHz

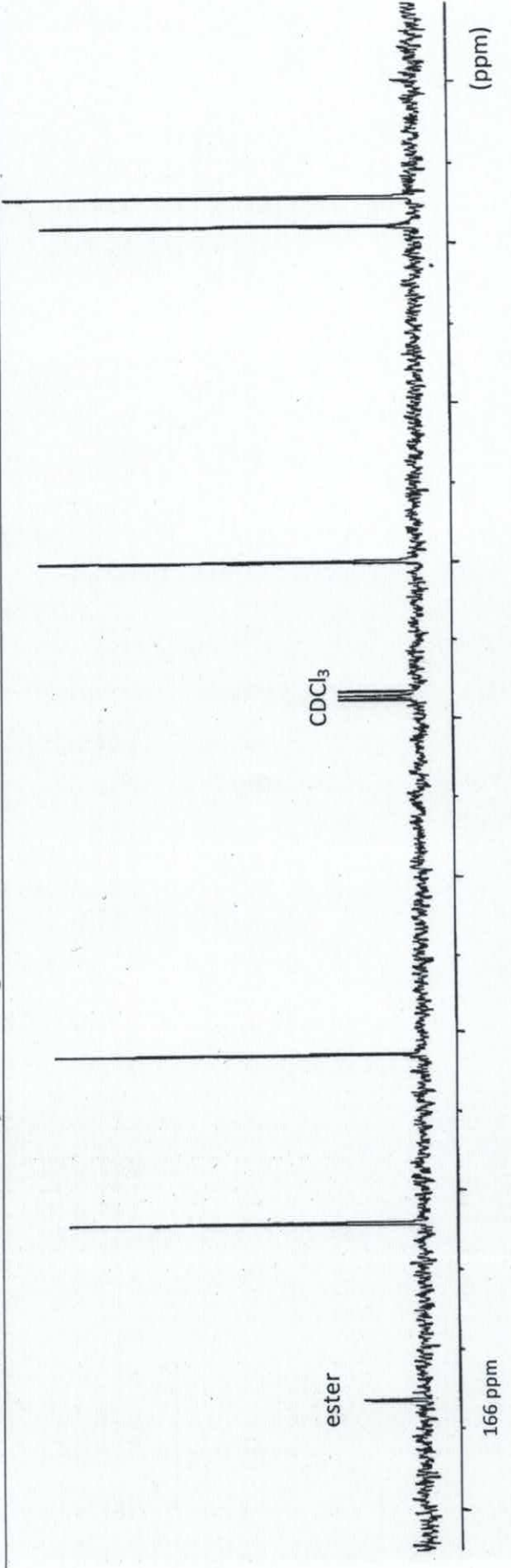


$^1\text{H}$  avec découplage sélectif  $^1\text{H}$  inconnue 2 /  $\text{CDCl}_3$  / TMS, spectromètre 250 MHz

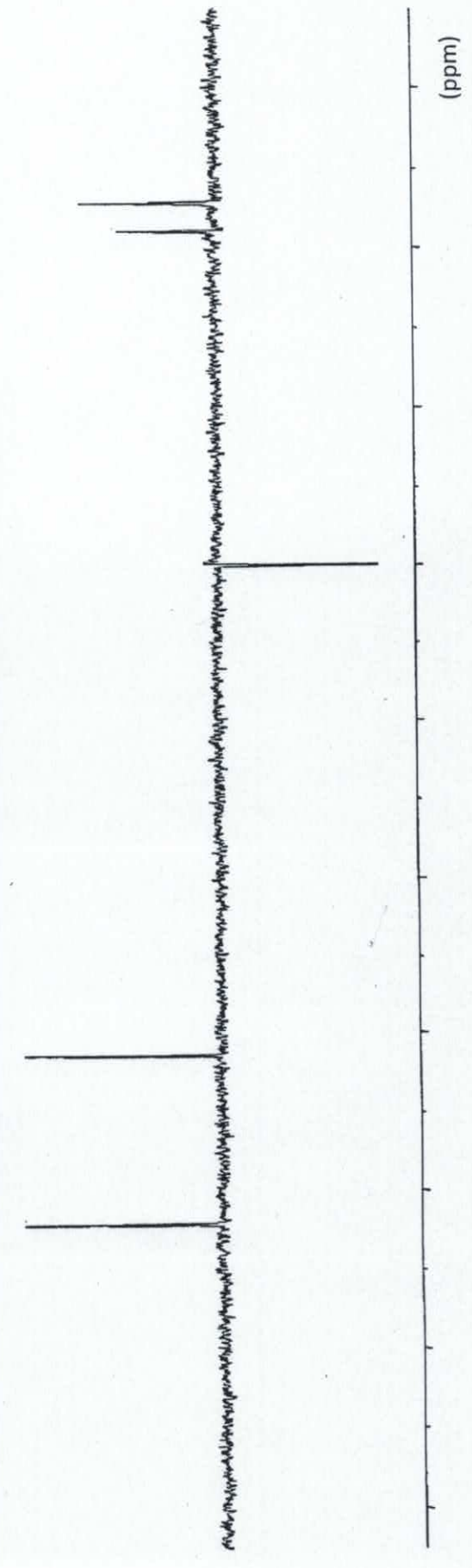


90

Annexe 4 :  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$  large bande inconnue 2 /  $\text{CDCl}_3$  / TMS, spectromètre 250 MHz



$^{13}\text{C}$  DEPT inconnue 2 /  $\text{CDCl}_3$  / TMS, spectromètre 250 MHz



910

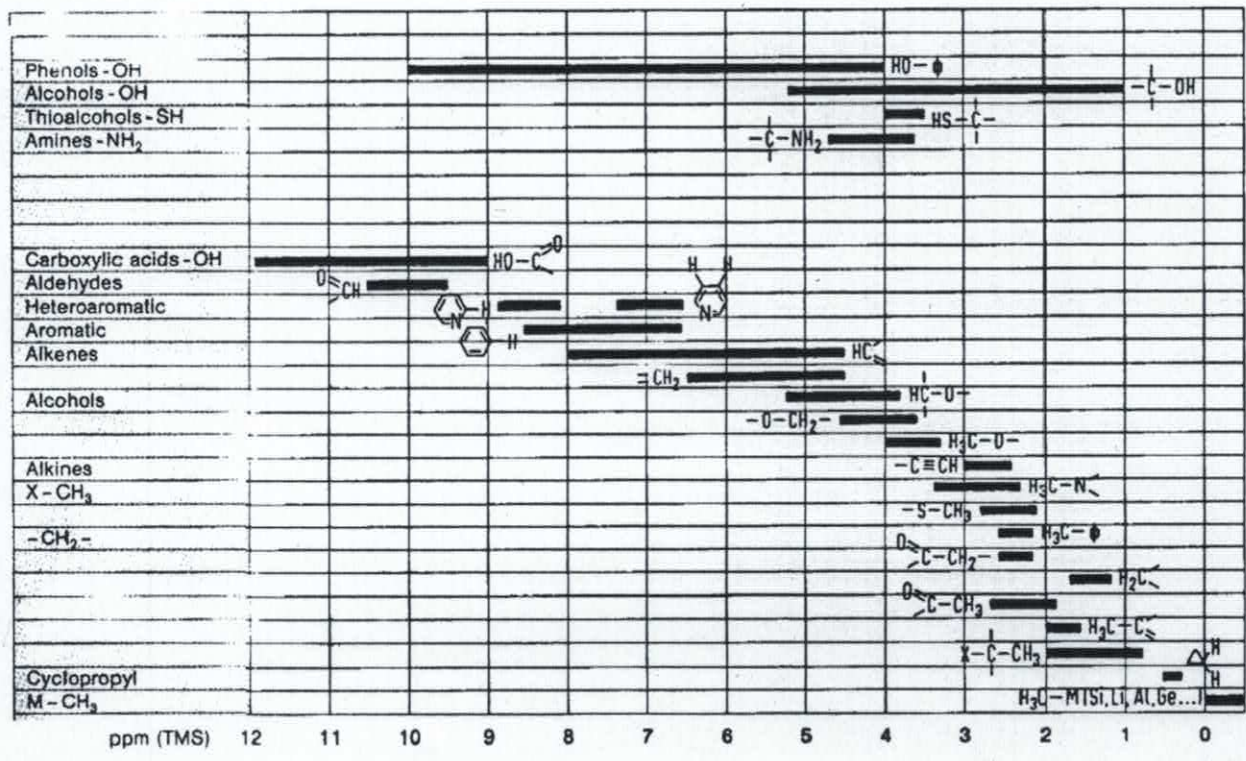
Annexe 5 : Constantes de couplages en RMN<sup>1</sup>H

| Type  | $J_{ab}$ (Hz)     | $J_{ab}$ typique | Type                                    | $J_{ab}$ (Hz) | $J_{ab}$ typique |
|---|-------------------|------------------|---|---------------|------------------|
|   | 0-30              | 12-15            |   | 4-10          | 7                |
| CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (rotation libre) | 6-8               | 7                |   | 0-3           | 1,5              |
|   | 0-1               | 0                |   | 0-3           | 2                |
|   | 6-14              | 8-10             | C=CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> =C   | 9-13          | 10               |
| ax-ax   | 0-5               | 2-3              |   | 3 sommets     | 0,5-2,0          |
| ax-eq   | 0-5               | 2-3              |   | 4 sommets     | 2,5-4,0          |
| eq-eq   |                   |                  |   | 5 sommets     | 5,1-7,0          |
|   | <i>cis</i> 5-10   |                  |   | 6 sommets     | 8,8-11,0         |
| ( <i>cis</i> ou <i>trans</i> )                    | <i>trans</i> 5-10 |                  |   | 7 sommets     | 9-13             |
|   | <i>cis</i> 4-12   |                  |   | 8 sommets     | 10-13            |
| ( <i>cis</i> ou <i>trans</i> )                    | <i>trans</i> 2-10 |                  | CH <sub>2</sub> -C=CH <sub>2</sub>      | 2-3           |                  |
|   | <i>cis</i> 7-13   |                  | -CH <sub>2</sub> -C≡C-CH <sub>2</sub> - | 2-3           |                  |
| ( <i>cis</i> ou <i>trans</i> )                    | <i>trans</i> 4-9  |                  |   |               | 6                |
| CH <sub>2</sub> -OH <sub>2</sub> (pas d'échange)  | 4-10              | 5                |   |               | 4                |
|   | 1-3               | 2-3              |   |               | 2,5              |
|   | 5-8               | 6                |   | $J$ (ortho)   | 6-10             |
|   | 12-18             | 17               |   | $J$ (meta)    | 1-3              |
|   | 0-3               | 0-2              |   | $J$ (para)    | 0-1              |
|   | 6-12              | 10               |   | $J$ (2-3)     | 5-6              |
|   | 0-3               | 1-2              |   | $J$ (3-4)     | 7-9              |
|   |                   |                  |   | $J$ (2-4)     | 1-2              |
|   |                   |                  |   | $J$ (3-5)     | 1-2              |
|   |                   |                  |   | $J$ (2-5)     | 0-1              |
|   |                   |                  |   | $J$ (2-6)     | 0-1              |
|   |                   |                  |   | $J$ (2-3)     | 1,3-2,0          |
|   |                   |                  |   | $J$ (3-4)     | 3,1-3,8          |
|   |                   |                  |   | $J$ (2-4)     | 0-1              |
|   |                   |                  |   | $J$ (2-5)     | 1-2              |
|   |                   |                  |   | $J$ (2-3)     | 4,9-6,2          |
|   |                   |                  |   | $J$ (3-4)     | 3,4-5,0          |
|   |                   |                  |   | $J$ (2-4)     | 1,2-1,7          |
|   |                   |                  |   | $J$ (2-5)     | 3,2-3,7          |

□ Silverstein, Bassler et Morill, *Identification spectrométrique de composés organiques*, traduction française de la 5<sup>e</sup> édition, 1998, De Boeck Université, p221

Q10

**Annexe 6 : Table de valeurs de déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H**



Question

1

8 points

## Ammoniumnitrat

Ammoniumnitrat ist der Hauptbestandteil von Düngemittel und gewerblicher Sprengstoffe.

1. Schreiben Sie eine Reaktionsgleichung für die Herstellung von Ammoniumnitrat.
2. Schreiben Sie die Lewis-Formeln für beide Ionen im Ammoniumnitrat.
3. Durch starke Initialzündung zerfällt Ammoniumnitrat zu Sauerstoff, Stickstoff und Wasser.
  - a) Schreiben Sie die Reaktionsgleichung für diese Zersetzungsreaktion.
  - b) Bestimmen Sie die Oxidationszahlen aller Stickstoffatome. Wie wird eine solche Redoxreaktion bezeichnet?
  - c) Am 4. August 2020 ereignete sich im Hafen der libanesischen Hauptstadt Beirut eine gewaltige Explosion bei der 2750 Tonnen Ammoniumnitrat explodierten. Berechnen Sie das Gesamtvolumen der gebildeten gasförmigen Stoffe, die bei einer Temperatur von 500 °C und einem Druck von 1035 hPa gebildet wurden.  
( $R = 0,082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Question

2

8 points

L'industrie automobile a développé la pile **Génépac** : c'est une pile à combustible dont le principe est une réaction contrôlée entre du dihydrogène et du dioxygène de l'air ; cette pile produit simultanément de l'électricité, de la chaleur et de l'eau et est donc idéale pour fonctionner sur un bateau p. ex. La réaction s'opère au sein d'une cellule élémentaire composée de deux électrodes, de forme ondulée, séparées par un électrolyte, constitué lui-même d'une membrane polymère échangeuse de protons. La pile Génépac est un empilement de 170 cellules élémentaires identiques, montées en série.

Le dihydrogène est stocké sous forme de gaz comprimé à haute pression dans un réservoir ; lorsque celui-ci est plein, la masse de dihydrogène disponible est de 3 kg.

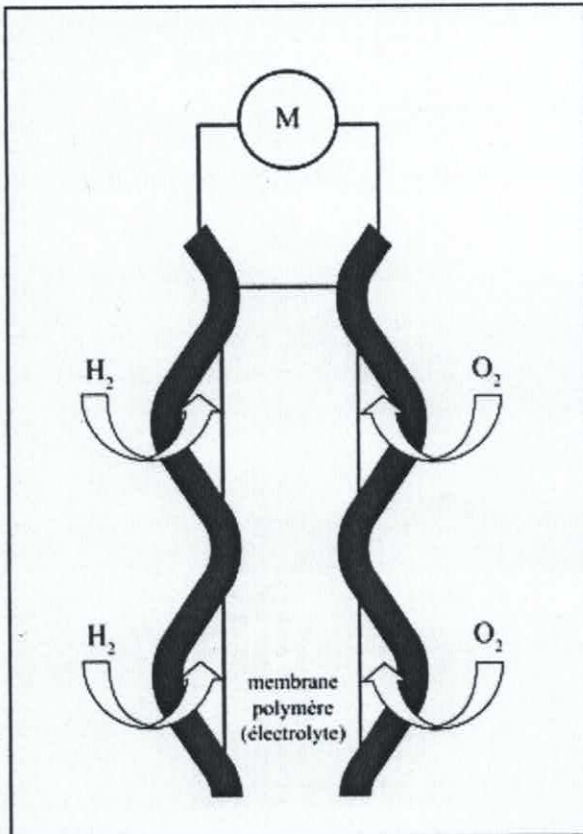
1. Écrire les équations des réactions à chaque électrode quand la pile débite un courant et dresser l'équation bilan de la réaction chimique mise en jeu dans le fonctionnement de la pile.
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
2. En utilisant la masse de dihydrogène disponible dans le réservoir plein, calculer la quantité de matière de dihydrogène  $n_R(\text{H}_2)$  correspondante.
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
3. En considérant que le dihydrogène est un gaz parfait, déterminer le volume de dihydrogène  $V_0$ , pris dans les conditions normales de pression et de température, qu'il a fallu comprimer pour remplir le réservoir.



4. On note  $n_C(H_2)$  la quantité de matière de dihydrogène disponible pour chaque cellule élémentaire. Quelle est la relation entre  $n_C(H_2)$  et  $n_R(H_2)$  ?

5. Sur la figure ci-après, indiquer :

- le sens de circulation et la nature des porteurs de charges circulant à l'extérieur de la pile ;
- le sens conventionnel de circulation du courant électrique ;
- la polarité de chaque électrode ;
- le sens de circulation des protons  $H^+$  dans la membrane polymère (électrolyte).



6. Par construction, la durée d'autonomie de la pile est égale à la durée de fonctionnement  $\Delta t$  d'une cellule élémentaire. Calculer la durée théorique  $\Delta t$  de fonctionnement de la pile Génépac.

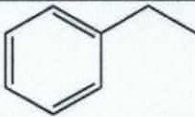
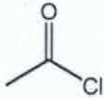
Question 3

8 points

### Elektrophile aromatische Substitution

Benzol kann mit einer Vielzahl an Elektrophilen reagieren.

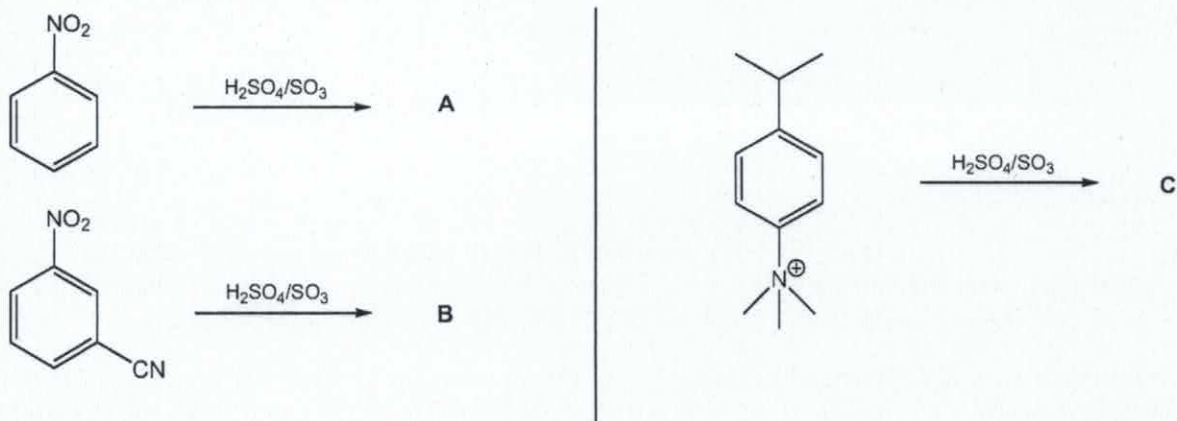
a. Vervollständigen Sie die nachfolgende Tabelle, geben Sie jeweils das Hauptprodukt an.

| Reaktion | Reagenz   | Formales Elektrophil         | Katalysator       | Produkt  |
|----------|---|------------------------------|-------------------|--|
| 1        | Br <sub>2</sub>   |                              |                   |  |
| 2        |   | NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> |                   |  |
| 3        |   |                              | AlCl <sub>3</sub> |  |
| 4        |  |                              |                   |  |

- b. Als welche Namensreaktionen sind die Reaktionen **3** und **4** bekannt?  
 c. Formulieren Sie für Reaktion **2** die Reaktionsgleichung für die Bildung des Elektrophils aus dem Reagenz und dem Katalysator. Geben Sie den Namen des Gemischs aus Reagenz und Katalysator an.

Vorhandene funktionelle Gruppen an einem zu substituierenden Aromaten haben einen dirigierenden Einfluss auf die weitere Substitution. In der folgenden Abbildung ist das Schema der Sulfonierung drei verschiedener Aromaten dargestellt:

- d. Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **A** bis **C**. Falls Produktgemische zu erwarten sind, geben Sie das Hauptprodukt an.



Concours de recrutement en chimie année: 2023

Epreuve B

numéro candidat :

Question

4

8 points

### pH-Berechnungen

Geben Sie jeweils die Protolysegleichung an und berechnen Sie dann den pH-Wert auf  $\frac{1}{10}$  genau.

1. a. Perchlorsäure 0,0025 M

b. Eine 0,0025 M Perchlorsäure wird 1000 mal verdünnt. 1 mL dieser Lösung wird in einen 2 L Meßkolben gegeben, es wird bis zum Eichstrich mit destilliertem Wasser aufgefüllt und homogenisiert.

2. Zu 20 ml Natriumcyanid gibt man 0,25 M Salzsäure. Bei 10 mL Salzsäure ist der Äquivalenzpunkt erreicht.  $pK_{s(\text{Blausäure})} = 9,40$

|                  |      |      |        |       |       |
|------------------|------|------|--------|-------|-------|
| $V_{\text{HCl}}$ | 0 mL | 5 mL | 7,5 ml | 10 mL | 15 mL |
| pH               |      |      |        |       |       |

Concours de recrutement en chimie année: 2023

Epreuve B

numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

5

8 points

**Corrosion de l'aluminium - Stoechiométrie**

1. Le châssis en aluminium (non anodisé) d'une fenêtre peut s'oxyder en présence d'air et d'eau pour former un seul produit:  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ . Ecrire l'équation-bilan de cette corrosion.
2. Sur l'ensemble du châssis, on estime à 15,6 g la masse d'hydroxyde d'aluminium qui s'est formée.
  - a. Calculer la masse d'aluminium qui s'est oxydée.
  - b. Calculer la masse d'eau consommée.
  - c. Calculer le volume d'air consommé (aux cntp).
3. Afin d'effectuer des essais de corrosion sur ses châssis, une société fait réaliser des tests en atmosphère saline (immersion totale dans un brouillard chaud d'eau contenant du chlorure de sodium pour accélérer la corrosion). Le châssis a pour masse initiale  $m = 10,000$  kg. Après immersion de 4 heures, on ressort le châssis, on le sèche puis on le pèse. Sa masse totale après corrosion partielle est  $m' = 10,030$  kg. Calculer la masse d'aluminium qui s'est oxydée en  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ .

Concours de recrutement en chimie année: 2023

Epreuve B

numéro candidat : \_\_\_\_\_

Question

6

8 points

### Équilibre chimique

Un échantillon de phosgène est placé dans un récipient à volume constant à  $395^{\circ}\text{C}$  ( $K_p = 4,50 \text{ kPa}$ ). La pression initiale vaut  $35,6 \text{ kPa}$ .

- a. Etablir l'équation chimique sachant que le phosgène se dissocie en dichlore et en monoxyde de carbone. Indiquer les pressions partielles à l'équilibre et donner l'expression de  $K_p$ .
- b. Est-ce qu'on peut s'attendre à une augmentation ou à une diminution de la pression totale? Expliquer!
- c. Est-ce qu'on peut s'attendre à une augmentation ou à une diminution de la pression partielle du phosgène? Expliquer!
- b. Déterminer les pressions partielles et la pression totale à l'équilibre.

Question

7

8 points

**Composés organiques oxygénés**

1. Considérons un ester E à chaînes aliphatiques et saturées qui renferme 27,6 % en masse d'oxygène. Calculer la masse molaire de l'ester et déterminer sa formule brute.
2. L'hydrolyse de cet ester E donne un acide carboxylique A et un alcool B.
  - a. L'alcool B est un monoalcool qui peut être obtenu par hydratation d'un alcène. L'hydratation de 2,8 g d'alcène produit 3,7 g d'alcool. Déterminer la formule brute de B et donner les formules semi-développées et les noms possibles pour B.
  - b. L'oxydation de l'alcool B conduit à la formation d'un composé organique C donnant un précipité jaune avec la DNPH mais ne réagissant pas avec le réactif de Schiff. Donner la formule semi-développée de C ainsi que son nom. En déduire la formule semi-développée de B.
3. Donner la formule semi-développée de l'acide carboxylique A et son nom.
4. Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'ester E en utilisant les formules semi-développées et préciser le nom de cet ester.

Concours de recrutement en chimie année: 2023

Epreuve B

numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

8

8 points

## Verdünnen von Lösungen

Nach einem Praktikum stehen folgende Lösungen in 1L-Flaschen im Labor, die in der Konzentration nicht mehr gebraucht werden. Um die Lösungen nicht komplett zu verschwenden, stellt der Lehrer von jeder der drei Lösungen 1 L verdünnte Lösung mit der Stoffmengenkonzentration von  $c = 2 \text{ mol/L}$  her.

Berechnen sie, welches Volumen der vorhandenen Lösung in mL der Lehrer jeweils mit Wasser auffüllen muss, um 1 L Lösung mit  $c = 2 \text{ mol/L}$  zu erhalten.

- 1) 123 g NaOH gelöst in 700 g Wasser,  $d = 1,15$
- 2)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  72%,  $d = 1,65$
- 3) 120,4 g  $\text{MgCl}_2$  (wasserfrei) + 600 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $d = 1,14$

Concours de recrutement en chimie année: 2023

Epreuve B

numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

3

8 points

**Produit de solubilité**

- Quelle est la solubilité (en mg/l) du carbonate de magnésium dans l'eau distillée? ( $P_s = 3,5 \cdot 10^{-8}$ ).  
Donnez l'équation de l'équilibre et indiquez les états d'agrégations.
- Quelle est la solubilité (en  $\mu\text{g/l}$ ) du carbonate de magnésium dans une solution de carbonate de sodium 1,25M?
- Comparez les solubilités et expliquez.



Concours de recrutement en chimie année: 2023

Epreuve B numéro candidat: \_\_\_\_\_

Question

10

8 points

### Réaction organique

Si l'on fait réagir du HBr sur un composé **A** de formule brute  $C_4H_8$ , on obtient un mélange de 3 isomères **B**<sub>1</sub>, **B**<sub>2</sub> et **B**<sub>3</sub> de formule brute  $C_4H_9Br$ . **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> sont obtenus en quantités équivalentes et **B**<sub>3</sub> en faible quantité.

- De quel type de réaction s'agit-il ?
- Sachant qu'on obtient 3 isomères  $C_4H_9Br$ , donner la structure de l'alcène **A** parmi 3 isomères  $C_4H_8$  possibles.
- Donner les formules semi-développées des composés **B**<sub>1</sub>, **B**<sub>2</sub> et **B**<sub>3</sub>.
- Quelle relation d'isomérisation existe-t-il entre **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> ?
- Représenter **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> en formule de structure spatiale et appliquer la nomenclature CIP.
- Étudier le mécanisme de la réaction en utilisant les formules semi-développées et justifier les produits formés.

# Examen – concours de recrutement en chimie 2023

## Epreuve orale

Les programmes de Chimie dans l'enseignement secondaire luxembourgeois évoquent

### **Le système chimique comme source d'énergie.**

1. Dresser une vue d'ensemble des sujets évoqués. (maximum 2-3 minutes)
2. Détailler un sujet selon votre choix.

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

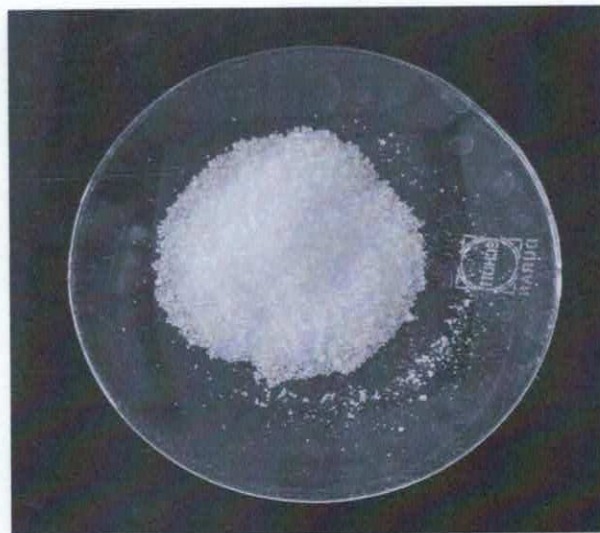
Prévoir au maximum 20 minutes pour l'exposé oral.

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

Un projecteur type „Elmo“ et le tableau noir seront à votre disposition et après l'exposé, vous remettrez l'énoncé et votre préparation/vos notes au jury.

**Examen - concours  
de recrutement en chimie  
2023**

**Identification d'un acide organique inconnu  
par titrage acido-basique**



NOM : .....

Lycée de Garçons Esch  
Esch-sur-Alzette  
Jeudi, le 9 mars 2023

## 1. Problème posé

La formule chimique d'un diacide organique inconnu est à trouver.

Ce diacide est chiral, présente une chaîne carbonée aliphatique saturée et renferme un groupe hydroxyle en plus des deux groupes carboxyles.





## 2. Principe

La masse molaire du diacide inconnu peut être déterminée par titrage avec une base en utilisant un indicateur coloré approprié.

À partir de la masse molaire, il sera possible d'établir sa formule brute ainsi que sa formule semi-développée.

Avant de procéder au titrage du diacide inconnu, la solution titrante d'hydroxyde de sodium doit être préparée, et son titre sera vérifié à l'aide d'un dosage par l'acide sulfurique.

## 3. Sécurité

|   | diacide inconnu   | NaOH<br>en pastilles   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>0,05 mol/L  |
|---|---|--|---|
|  |  |  |  |

## 4. Réactifs et matériel

- diacide inconnu
- acide sulfurique 0,05 mol/L
- hydroxyde de sodium
- bleu de bromothymol
- phénolphtaléine
- eau distillée
- balance
- spatules
- coupelles de pesée
- fioles jaugées 100 mL
- pipette jaugée 10 mL
- pipette jaugée 15 mL
- burette
- erlenmeyer à col large

## 5. Mode opératoire

### 5.1 Préparation d'une solution de NaOH à 0,1 mol/L

Dans une fiole jaugée, préparer 100 mL d'une solution de NaOH de concentration molaire  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ .

### 5.2 Vérification de la concentration de la solution de NaOH préparée

Pour vérifier le titre de la solution préparée auparavant, doser un volume  $V = 15 \text{ mL}$  de cette solution par une solution d'acide sulfurique de concentration  $c = 0,05 \text{ mol/L}$ , en présence de bleu de bromothymol.

Réaliser 2 titrages.

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$  : \_\_\_\_\_ mL ; \_\_\_\_\_ mL ;  
moyenne : \_\_\_\_\_ mL

### 5.3 Titration du diacide inconnu

- Dans une fiole jaugée, préparer 100 mL d'une solution renfermant 1,00 g du diacide inconnu. Bien agiter !
- Dans un erlenmeyer, réaliser le titrage d'un volume  $V = 10 \text{ mL}$  de cette solution avec la solution préparée de NaOH, en présence de phénolphaléine.

Réaliser 3 titrages.

$V(\text{NaOH})$  : \_\_\_\_\_ mL ; \_\_\_\_\_ mL ; \_\_\_\_\_ mL ; \_\_\_\_\_ mL  
moyenne : \_\_\_\_\_ mL

## 6. Exploitation des résultats / Questions

### 6.1 Préparation d'une solution de NaOH à 0,1 mol/L

Calculer la masse de NaOH en pastilles à peser pour préparer 100 mL de concentration  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ . (1 point)

.....  
.....  
.....

## 6.2 Vérification de la concentration de la solution de NaOH préparée

- a) Écrire l'équation de la réaction de neutralisation correspondant au titrage par  $H_2SO_4$  de la solution de NaOH préparée. (1 points)

.....

- b) Calculer la concentration de la solution de NaOH. (3 points)

.....  
.....  
.....  
.....  
.....

## 6.3 Titration du diacide inconnu

- a) En utilisant une formule générale pour le diacide inconnu, écrire l'équation de réaction de neutralisation. (2 points)

.....

- b) Calculer la masse molaire du diacide inconnu et déterminer sa formule brute et sa formule semi-développée. (6 points)

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

c) Donner le nom de la molécule selon l'IUPAC. (2 points)

.....

d) Donner le nom trivial (aussi en allemand) de ce diacide et sa présence naturelle. (2 points)

.....

.....

.....

e) Représenter les formules de structure spatiales des énantiomères de la molécule et appliquer la nomenclature Cahn-Ingold-Prelog (CIP). (3 points)

f) Représenter les projections de Fischer des deux énantiomères avec leurs désignations respectives. (3 points)

g) Représenter les deux énantiomères en projection de Newman selon l'axe  $C2 \rightarrow C3$  dans leur conformation la plus stable. (3 points)





Question

1

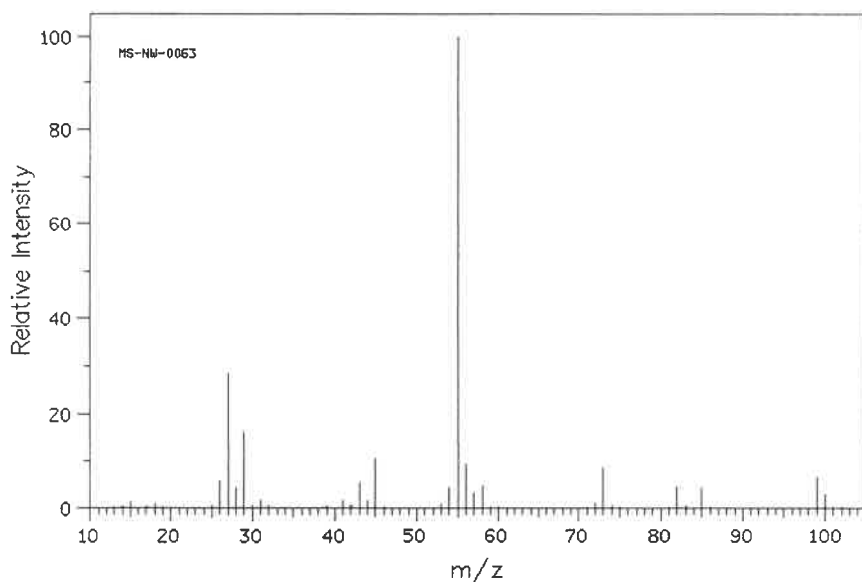
12 points

Bestimme anhand der folgenden Spektren um welche sauerstoffhaltige organische Substanz es sich handelt. Beschreibe dazu jeweils welche Informationen aus den Spektren gezogen werden.

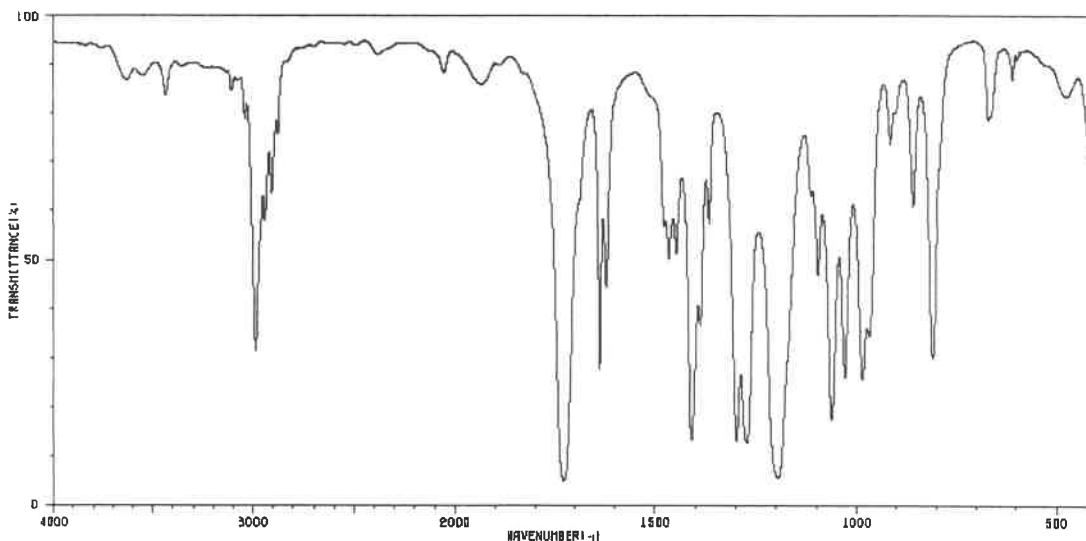
Ordne im NMR-Spektrum jedes Signal zu und bestimme alle Parameter.

Gib die Struktur und den Namen an.

MS:



IR:

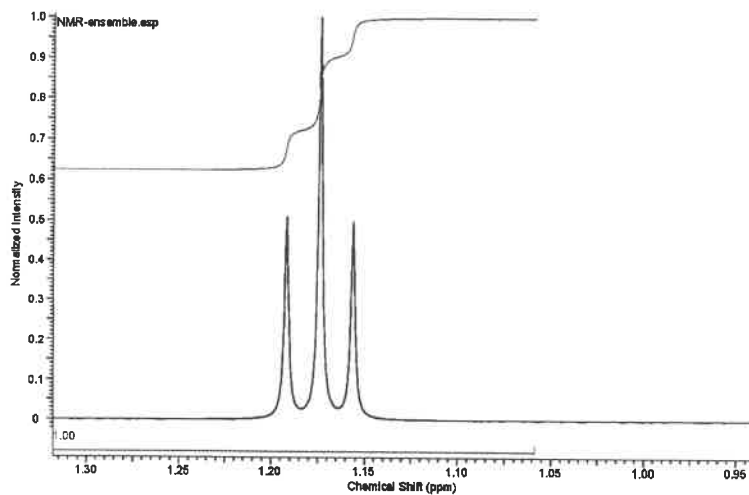
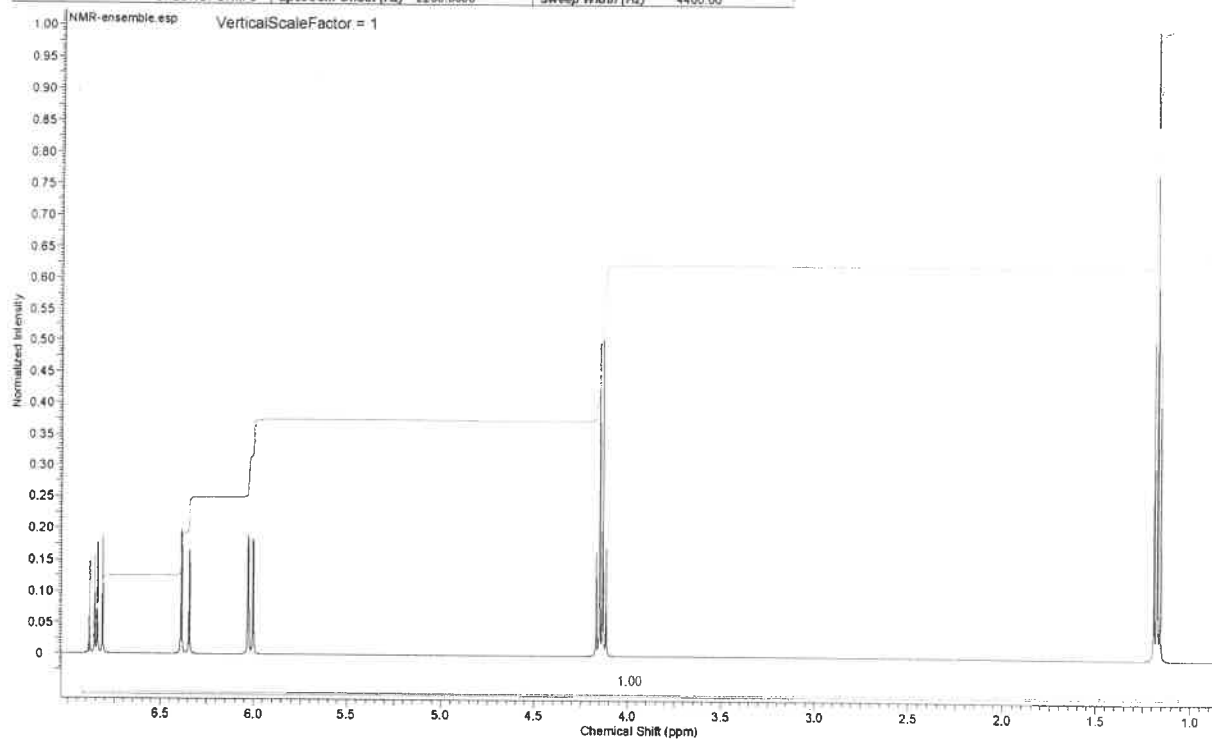


## NMR 400 MHZ

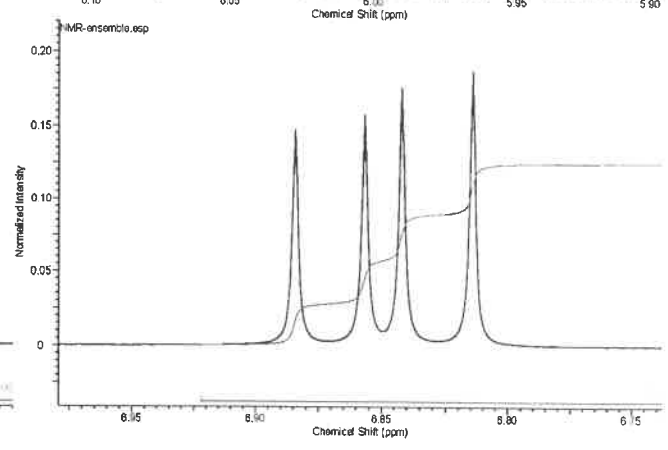
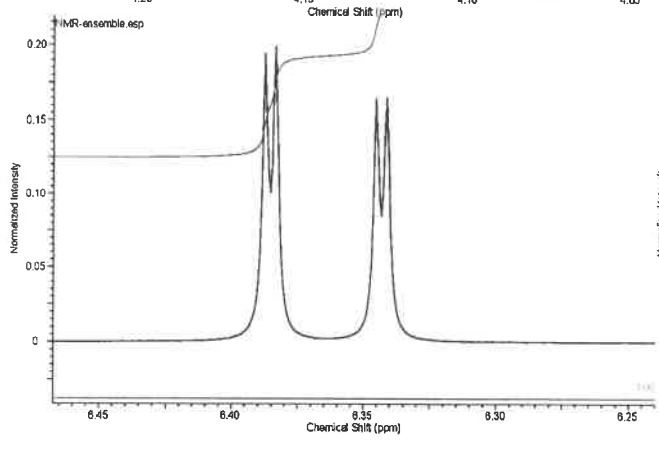
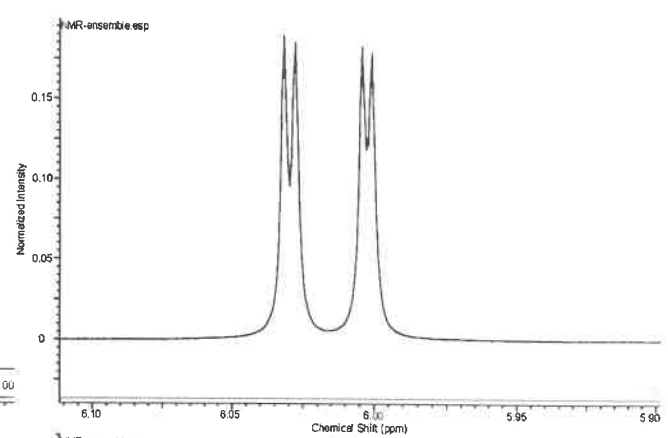
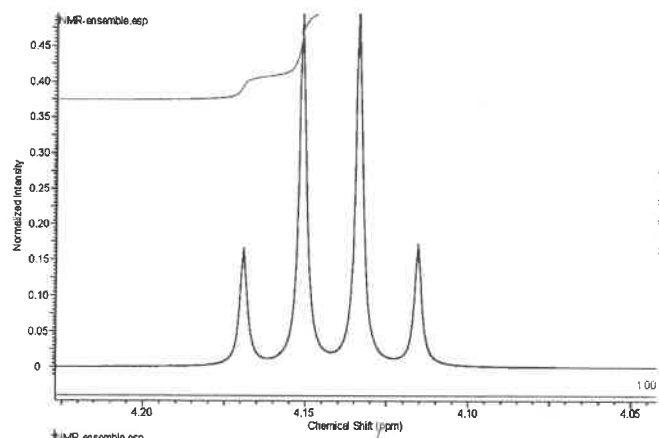
This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to [www.acdlabs.com/nmrproc/](http://www.acdlabs.com/nmrproc/)

11/01/2016 11:39:01

|                        |              |                      |  |                       |  |
|------------------------|--------------|----------------------|--|-----------------------|--|
| Acquisition Time (sec) | 3.7236       | Comment              | Maximum beta inter-cluster(0), intra-cluster(0), Cluster size(8) | File Name             | C:\Users\abauer\ADMIN\Downloads\1H.jdx |
| Frequency (MHz)        | 400.00       | Nucleus              | 1H   | Original Points Count | 16384                                  |
| Solvent                | CHLOROFORM-d | Spectrum Offset (Hz) | 2200.0000  | Sweep Width (Hz)      | 4400.00                                |
|                        |              |                      |  | Points Count          | 16384                                  |



AQ



Question

2

12 points

**Le test de Marsh en chimie forensique**

L'oxyde d'arsenic (III)  $\text{As}_2\text{O}_3$  est un poison violent, la dose mortelle étant de 0,1 g. Sa détermination quantitative repose sur le test de Marsh :

En solution acide, l'échantillon contenant l'oxyde d'arsenic (III) est réduit quantitativement par le zinc en trihydrure d'arsenic (III) gazeux. Le flux gazeux est ensuite introduit dans une solution diluée de nitrate d'argent, où il se forme de l'acide orthoarsénieux  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , dont la concentration peut être déterminée avec une solution titrée de  $\text{I}_2$  et d'empois d'amidon. Cette dernière réaction aboutit à un équilibre, qui ne se situe pas complètement du côté des produits.

- Indiquer l'équation de la réaction de  $\text{As}_2\text{O}_3$  avec le zinc en présence d'acide ( $\text{H}^+$ ). On donne le nombre d'oxydation de As dans  $\text{AsH}_3$  : -III.
- Compléter les réactions suivantes permettant la détermination quantitative.



- Comment peut-on déplacer l'équilibre **2** de l'oxydation de  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  pour en permettre une détermination quantitative ?
- Lors d'une détermination quantitative de l'oxyde d'arsenic (III) dans le suc gastrique,  $2,80 \text{ cm}^3$  d'une solution de  $\text{I}_2$  de concentration  $c_{\text{I}_2} = 4,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  ont été utilisés pour le titrage. Calculer la masse d'oxyde d'arsenic (III) dans le suc gastrique.
- Indiquer le virage de la couleur à la fin du titrage.

Question

3

12 points

**Azote, oxygène et composés**

1.
  - a. Donner la configuration électronique (à l'état fondamental) des atomes d'azote et d'oxygène.
  - b. Indiquer les valeurs possibles des 4 nombres quantiques qui caractérisent chacun des électrons célibataires de l'atome d'azote.
2.
  - a. Écrire la formule de Lewis de la molécule de dioxygène.
  - b. Construire le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule de dioxygène.
  - c. Quelle propriété importante du dioxygène ce diagramme énergétique des OM permet-il d'expliquer ? En quel sens le fait que le dioxygène ait cette propriété illustre-t-il les limites du modèle de Lewis ?
3.
  - a. Écrire la formule de Lewis de la molécule de monoxyde d'azote. Il existe une autre formule mésomère ; la représenter et expliquer pourquoi elle est moins représentative.
  - b. Écrire la formule de Lewis de la molécule de dioxyde d'azote. Donner toutes les formules mésomères. Déterminer la géométrie de cette molécule grâce à la méthode VSEPR.
4. Le dioxyde d'azote peut réagir pour former de l'acide nitrique.
  - a. Donner les deux formules mésomères de l'acide nitrique.
  - b. Estimer la valeur des angles O–N–O dans cette molécule.  
Des mesures expérimentales montrent que l'un des angles est sensiblement supérieur et vaut  $130^\circ$ . Déterminer de quel angle il s'agit et discuter cette valeur.

Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve A

Nom, Prénom:

Question

4

12 points

### Cinétique chimique

Le clenbutérol est un bêta-antagoniste utilisé comme bronchodilatateur pour le traitement symptomatique des affections de la voie respiratoire chez le cheval. Mais il a également trouvé son chemin dans la voie sportive, où des malfrats l'utilisent comme substance dopante.

Admettons que le clenbutérol, désigné ci-après par **C**, ait été détecté dans les urines d'un cycliste à raison de 115 ng/mL, 24 h après une prise éventuelle.

La décomposition du clenbutérol ( $C_{12}H_{18}Cl_2N_2O$ ;  $M = 277 \text{ g/mol}$ ) dans l'organisme est du type «  $1 \text{ C} \rightarrow \text{produits}$  », elle est d'ordre 2 et la constante cinétique vaut  $2,6 \cdot 10^3 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{h})$  à  $37^\circ\text{C}$ .

- A partir de l'expression de la vitesse, établir l'expression de la loi de vitesse.
- Sachant que le règlement de la course autorise une ingestion initiale maximale de 120 ng/mL, ce cycliste s'est-il dopé ?
- Calculer le temps de demi-réaction.

Question

5

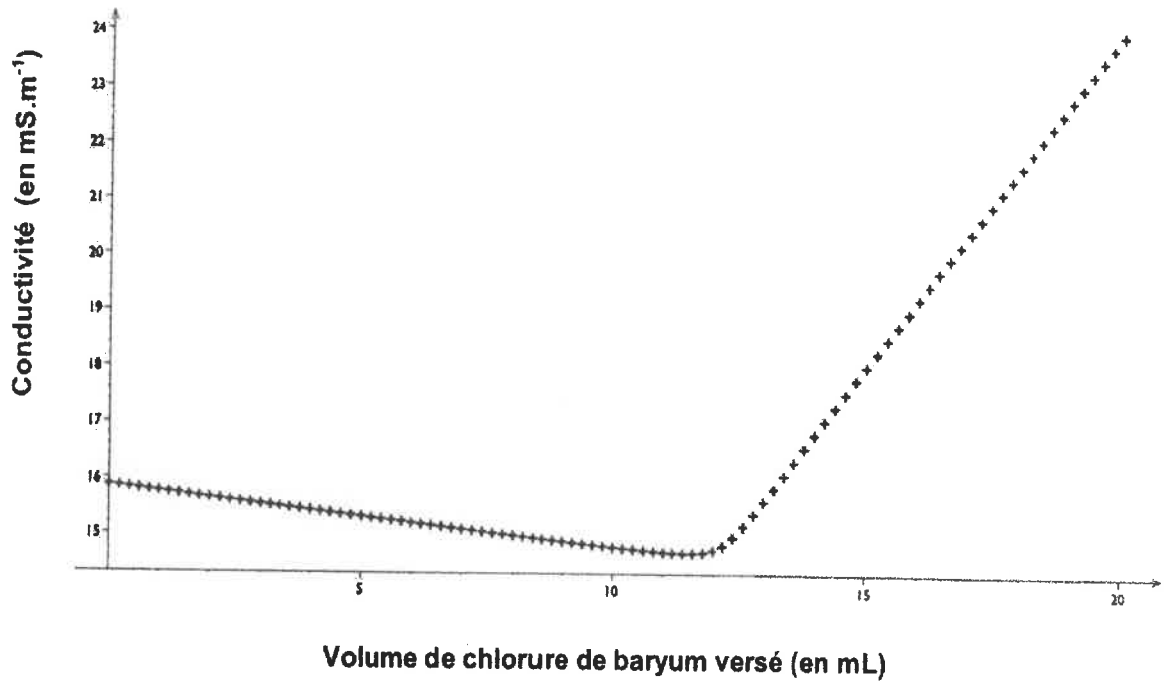
12 points

## L'acide sulfurique et l'ion sulfate

1. Dessiner une formule de Lewis pour l'ion sulfate en respectant sa géométrie.
2. Quel est le mode d'hybridation de l'atome de soufre dans l'ion sulfate ?
3. Contrairement à la molécule d'acide sulfurique dans laquelle les longueurs de liaisons sont les suivantes  
S-O 157 pm et S=O 142 pm,  
toutes les longueurs de liaisons dans l'ion sulfate valent 149 pm.  
Comment appelle-t-on ce phénomène/cet effet ?
4. Donner les équations pour la fabrication industrielle de l'acide sulfurique à partir du soufre.
5. Des ions sulfate sont rejetés dans l'environnement aquatique comme déchets des industries suivantes : industries minières et fonderies, usines de papeteries, usines textiles et tanneries. L'ion sulfate est l'un des ions les moins toxiques pour l'Homme. Néanmoins, à partir d'un seuil de 500 mg d'ions sulfate par litre, l'eau nécessite d'être traitée.  
On procède au titrage de l'ion sulfate dans un effluent (eaux usées, Abwasser) industriel d'une tannerie :
  - à l'aide d'une pipette jaugée, prélever un volume  $V_0$  de 20 mL d'effluent et les introduire dans un bécher,
  - introduire une sonde conductimétrique,
  - sous agitation magnétique, doser avec une solution aqueuse de chlorure de baryum à  $c = 0,01$  mol/L.
  - mesurer l'évolution de la conductivité.

→ suite voir page suivante →

Résultat : évolution de la conductivité ( $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ ) en fonction du volume de chlorure de baryum versé (mL)



- Ecrire l'équation du dosage conductimétrique.
- Calculer la concentration massique en ions sulfate de l'effluent. L'eau doit-elle être traitée ?



Question

6

12 points

Échelles d'électronégativité

1. Selon les auteurs l'électronégativité  $\chi$  peut se calculer à partir de différents paramètres :

| Pauling  | Allred et Rochow                                   | Mulliken                              |
|--|--|---------------------------------------|
| $ \chi(A) - \chi(B)  = 0,1\sqrt{\Delta(A-B)}$ ; $\chi(H) = 2,2$<br>$E(A-B) = 0,5(E(A-A) + E(B-B)) + \Delta(A-B)$ | $\chi = 3590 \frac{Z_{\text{eff}}}{r_c^2} + 0,744$ | $\chi = \frac{EI +  AE }{516} + 0,17$ |

$E(X-Y)$  énergie de liaison simple en  $\text{kJ mol}^{-1}$  entre deux atomes X et Y

$r$  rayon atomique en pm

$Z_{\text{eff}}$  charge nucléaire effective (calculée selon les règles de Slater)

$EI$  énergie de première ionisation en  $\text{kJ mol}^{-1}$

$AE$  affinité électronique en  $\text{kJ mol}^{-1}$

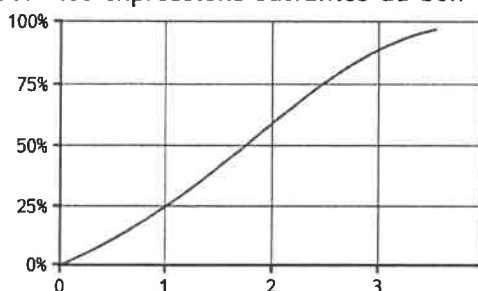
2. a. Calculez  $\chi(F)$  selon Pauling, Allred et Rochow et Mulliken en détaillant les calculs. Puis déterminez  $\chi(Cl)$ ,  $\chi(Br)$ ,  $\chi(I)$  et complétez le tableau suivant :

|                  | $\chi(F)$ | $\chi(Cl)$ | $\chi(Br)$ | $\chi(I)$ |
|------------------|-----------|------------|------------|-----------|
| Pauling          |           |            |            |           |
| Allred et Rochow |           |            |            |           |
| Mulliken         |           |            |            |           |

Comparez les résultats des trois méthodes et commentez brièvement.

b. Calculez  $E(F-Cl)$  en utilisant l'échelle de Pauling

c. Placez les expressions suivantes au bon endroit sur le diagramme :



caractère ionique  
différence d'électronégativité  
LiF, NaCl, HI, HF, FCl

(selon Pauling ;  $\chi(Li) = 0,98$  ;  $\chi(Na) = 0,93$ )

Données :

|                              | H-F | H-Cl | H-Br | H-I | F-F | Cl-Cl | Br-Br | I-I | H-H |
|------------------------------|-----|------|------|-----|-----|-------|-------|-----|-----|
| $E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) | 565 | 428  | 362  | 295 | 155 | 240   | 190   | 149 | 432 |

|                  | F    | Cl   | Br   | I    |
|------------------|------|------|------|------|
| Rayon $r$ (pm)   | 71   | 99   | 114  | 133  |
| $Z_{\text{eff}}$ | 4,55 | 5,69 | 7,23 | 7,22 |

|                                 | F    | Cl   | Br   | I    |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| $EI$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )   | 1681 | 1251 | 1140 | 1008 |
| $ AE $ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) | 328  | 349  | 325  | 295  |

Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve A

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

7

12 points

Grundlagen der Quantentheorie : Hermitesche Operatoren

Viele der wichtigen Operatoren der Quantentheorie, so z.B. der Hamilton (Energie-) Operator  $H$ , die  $x$ -Koordinate  $x$  und der Impulsoperator  $p$ , gehören zu den Hermiteschen Operatoren. Ein Hermitescher Operator  $\Omega$  ist definiert wie folgt (in Dirac- oder Bra-Ket-Notation) :

$$\langle m | \Omega | n \rangle = \langle n | \Omega | m \rangle^*$$

oder in Integralnotation :

$$\int \psi_m^* \Omega \psi_n d\tau = \left[ \int \psi_n^* \Omega \psi_m d\tau \right]^*$$

wobei  $x^*$  für die (komplex) Konjugierte von  $x$  steht.

Bitte beweisen Sie (*entweder* in Bra-Ket- oder Integralnotation), daß

- die Eigenwerte  $\omega$  eines Hermiteschen Operators  $\Omega$  immer reelle Zahlen sind,
- zwei verschiedene Eigenfunktionen  $\psi_m, \psi_n$  des Operators  $\Omega$  orthogonal sind, d.h.  $\langle m | n \rangle = 0$ .

Setzen Sie voraus, daß die Eigenfunktionen von  $\Omega$  normalisiert sind, d.h.  $\langle m | m \rangle = 1$ .

Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve A Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

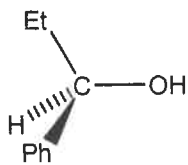
Question 8

12 points

### Mécanisme réactionnel

On traite l'alcool ci-après par une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique. On obtient un mélange optiquement inactif de composés de formule brute  $C_9H_{11}Cl$ .

1. Indiquer la configuration du C asymétrique selon la nomenclature CIP.
2. Ecrire le mécanisme de la réaction tout en précisant la stéréochimie des composés obtenus (on fera abstraction de la réaction d'élimination concurrente).



Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve A

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

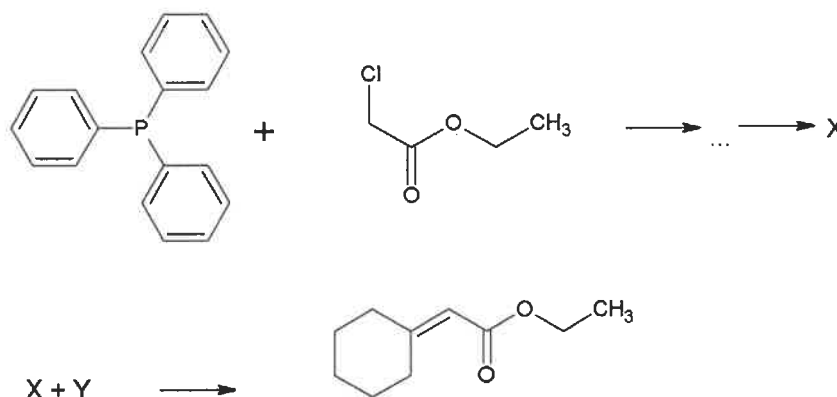
Question

9

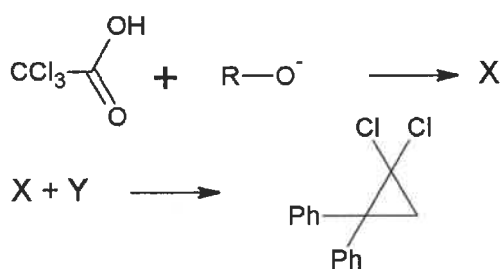
12 points

Mécanismes réactionnels

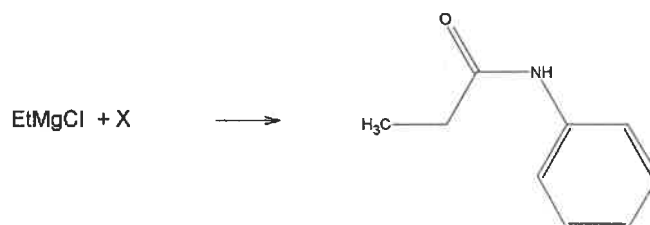
- I. Donner les formules de structure des composés X,Y et les détails du mécanisme réactionnel.  
Quel est le nom de cette réaction assez célèbre ?



- II. Identifier X et Y et donner le mécanisme réactionnel.



- III. Identifier X et donner le mécanisme réactionnel, expliciter les conditions expérimentales. Quel est le nom de ce type de réaction ?



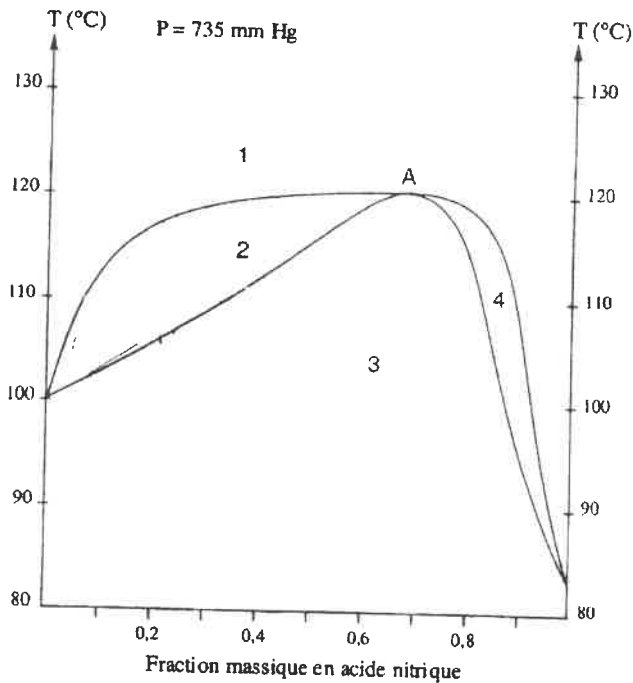
Question

10

12 points

L'acide nitrique

1. La synthèse industrielle de l'acide nitrique fournit ce dernier sous forme de  $\text{HNO}_3$  (aq) qui est ensuite purifié par distillation. Le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binaire eau-acide nitrique sous une pression de 735 mm de mercure est représenté ci-dessous. A quelles phases correspondent les domaines du diagramme notés 1, 2, 3, 4 ?
2. Comment sont appelées les différentes courbes ?
3. Quel nom donne-t-on au mélange liquide dont la composition correspond à l'abscisse du maximum A ? Calculer la variance du système au point A.
4. Quelles propriétés possède ce mélange ?
5. Un échantillon du mélange eau-acide nitrique constitué de 4 moles contient 0,3 moles d'acide nitrique. Calculer la fraction massique en acide nitrique du mélange et montrer que le système est homogène à  $T = 100^\circ\text{C}$  (préciser la nature de la phase).
6. On effectue une distillation fractionnée de l'échantillon. En considérant que le fractionnement est efficace, préciser de quoi sont constitués- le distillat (à la sortie de la colonne), - le résidu de distillation restant dans le ballon.



Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve B

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

1

8 points

### Questions de connaissance générale

- Quel est le composant principal inorganique des calculs rénaux ? Indiquer sa formule chimique.
- Qu'est-ce qui se passe lors d'une intoxication au CO ? Expliquer brièvement.
- Pourquoi les bonbons aux fruits sont-ils particulièrement nocifs pour l'émail dentaire ? Expliquer brièvement.
- Nommer un composé qui est utilisé comme abrasif dans la dentifrice.
- D'où provient le nom allemand trivial « Höllenstein » pour le nitrate d'argent ? Illustrer votre affirmation par une équation chimique.

Concours de recrutement en chimie année: 2020

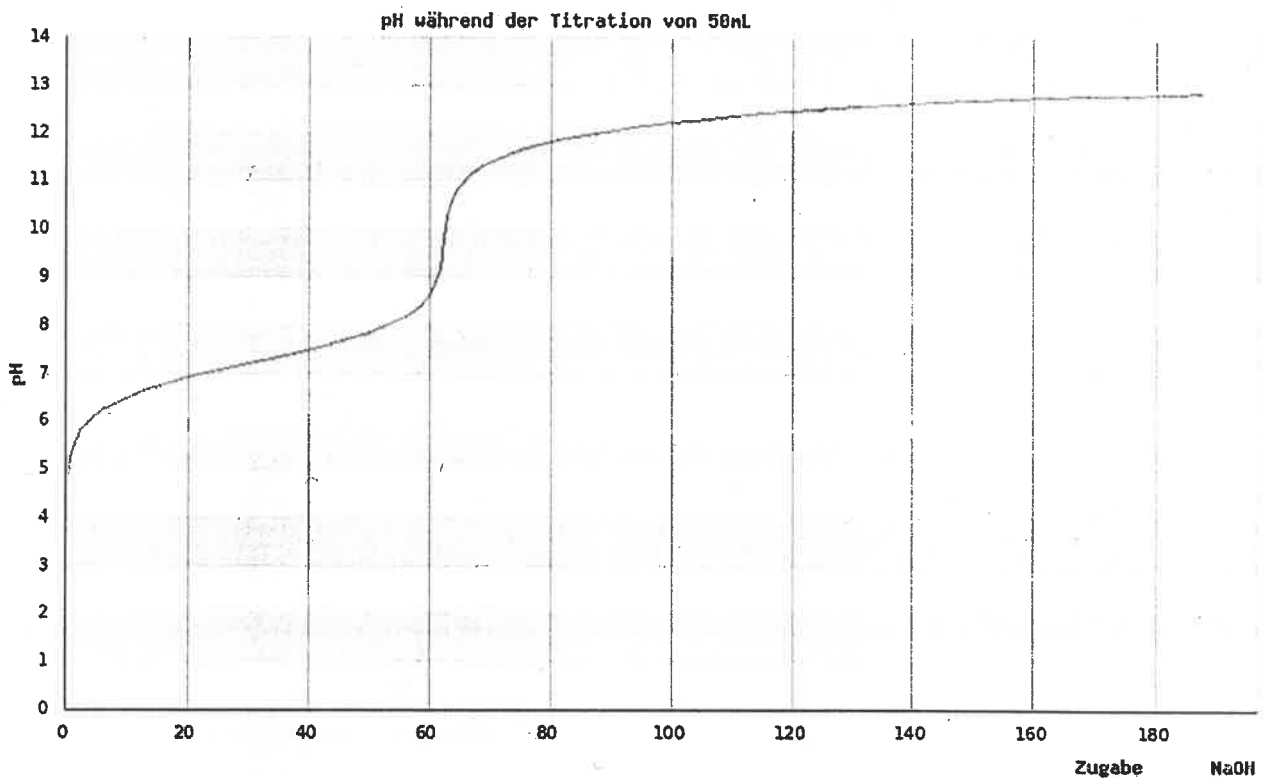
Epreuve B

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question 2

8 points

Die geruchlose Lösung die durch Auflösen von 1.95g eines Natrium-Salz-Dihydrates in 50 ml Wasser erhalten wurde, wird mit einer Natronlauge titriert, die durch verdünnen von 8,2 ml einer 20%igen Natronlauge ( $\rho$  1.2191 g/ml) auf 250 ml erhalten wird.



- Berechne die Stoffmengenkonzentration der Natronlauge.
- Bestimme das Salz, gib den Namen und die molare Masse an.
- Welche Stoffmengenkonzentration hat die Salzlösung.
- Berechne den pH-Wert zu Beginn. Welche Anionen liegen hauptsächlich vor?
- Berechne den pH-Wert nach Zugabe von 30 ml Lauge. Welche Anionen liegen hauptsächlich vor?
- Berechne den pH-Wert am Äquivalenzpunkt.

Question

3

8 points

### Bromure d'ammonium

Le bromure d'ammonium cristallise sous deux formes allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$ .

La variété basse température  $\alpha$ -NH<sub>4</sub>Br présente une structure de type CsCl alors que la variété haute température  $\beta$ -NH<sub>4</sub>Br cristallise selon une structure de type NaCl avec un paramètre de maille  $a(\beta) = 690$  pm.

1. Donner la coordinence des ions dans les deux différentes structures  $\alpha$  et  $\beta$ .
2. En assimilant l'ion ammonium à une sphère de rayon  $r(\text{NH}_4^+) = 150$  pm, calculer le rayon de l'ion bromure dans  $\beta$ -NH<sub>4</sub>Br.
3. Estimer une valeur approchée  $a_1$  du paramètre cristallin  $a(\alpha)$  de  $\alpha$ -NH<sub>4</sub>Br, en supposant que le rayon ionique ne varie pas avec la coordinence.
4. Calculer la valeur exacte  $a_2$  de ce paramètre, sachant que la masse volumique de  $\alpha$ -NH<sub>4</sub>Br vaut  $\rho = 2430$  kg/m<sup>3</sup>. Commenter le sens de l'écart entre les deux valeurs de  $a(\alpha)$ .



Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve B Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

4

8 points

### Redox et stœchiométrie

L'eau de javel, utilisée pour ses propriétés désinfectantes et décolorantes, est une solution aqueuse d'hypochlorite de sodium et de chlorure de sodium. Elle tire son nom de l'ancien village de Javel près de Paris. Elle est fabriquée en faisant barboter du dichlore gazeux dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

- a. Etablir le système redox correspondant à cette réaction chimique.

Souhaitant fabriquer de l'eau de javel, un Professeur de chimie constate qu'il ne dispose pas de dichlore gazeux au laboratoire. Il décide donc d'en fabriquer en ajoutant 15,0 mL d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène 37,0 % ( $d = 1,19$ ) diluée d'un facteur 4 à 20,0 mL d'une solution de permanganate de potassium obtenue en dissolvant 12,64 g de permanganate de potassium dans 100,0 mL de solution.

- a. Etablir le système redox ainsi que l'équation globale correspondant à cette réaction chimique.
- b. Calculer la masse d'hypochlorite de sodium obtenue sachant que le rendement de la formation de dichlore est de 68 %.

Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve B Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

5

8 points

## Réactions en chimie organique

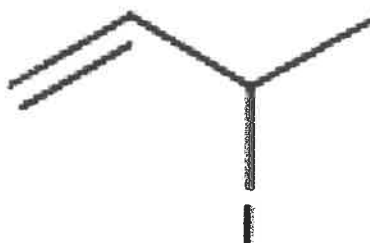
Soit la molécule ci-contre.

Quelles réactions se déroulent lorsqu'on ajoute les réactifs suivants:

1. du chlorure de sodium.
2. de l'eau en présence d'acide sulfurique concentré.
3. du peroxyde de dibenzoyle.
4. du benzène en présence d'iodure d'aluminium.

Pour chaque réaction, écrire les équations chimiques correspondantes.

Proposer un mécanisme pour la réaction 2 en expliquant la formation de tous les produits.



Question

6

8 points

### Bindungen

1. Die Bindung im Wasserstoffmolekül  $H_A : H_B$  kommt durch die Überlappung der 1s-Orbitale der beiden Wasserstoffatome zustande.
  - a. Zeichnen Sie die Orbitale mit Überlappung.
  - b. In welchem Bereich des Moleküls erhöht sich die Elektronendichte bei der Molekülbildung besonders stark?
  - c. Zeichnen Sie den Aufenthaltsbereich des vom Wasserstoffatom  $H_A$  stammenden Elektrons ein. Begründen Sie!
  - d. Warum müssen die beiden Elektronen im Wasserstoffmolekül antiparallelen Spin haben?
2. Zeichnen Sie die vier verschiedenen Überlappungsmöglichkeiten zwischen s- und p-Orbitalen, die zu Atombindungen führen. Welche dargestellten Überlappungen ergeben  $\sigma$ -Bindungen und welche  $\pi$ -Bindungen?
3. Zeichnen Sie für  $CN^-$  die Lewis-Formel mit der formalen Ladung der Atome. Wie viele  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen liegen in diesem Ion vor?

Die Begründungen und Erklärungen sind in ganzen Sätzen zu schreiben.

Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve B

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

7

8 points

### Équilibre chimique

On introduit à 250°C du pentachlorure de phosphore dans un récipient de 12 litres.

En phase gazeuse le pentachlorure de phosphore est en équilibre avec le trichlorure de phosphore et le dichlore (réaction endothermique).

1. Expliquer l'effet sur l'équilibre lors:

- d'une augmentation de la température
- d'une augmentation de la pression
- d'une augmentation de la concentration de dichlore,
- d'une augmentation de la concentration de pentachlorure de phosphore
- de la présence d'un catalyseur.
- d'une augmentation du volume.

2. À l'équilibre le récipient contient 0,21 mol de chlorure de pentachlorure de phosphore, 0,32 mol de trichlorure de phosphore et 0,32 mol de dichlore. Calculer la constante d'équilibre à 250°C.

3. Calculez les concentrations à l'équilibre lorsque 415 mg de pentachlorure de phosphore sont chauffés à 250°C dans un récipient d'une contenance de 2,5 litres.

Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve B Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

8

8 points

### Molekülgeometrien

Zeichnen Sie die räumlichen Strukturen folgender Moleküle (vollständige Strukturformeln mit allen Elektronenpaaren) und geben Sie an, von welchem Polygon oder Polyeder die Struktur abgeleitet ist. Erklären Sie etwaige Abweichungen von der idealen Geometrie und ihren Ursprung.

- a)  $\text{SF}_4$
- b)  $\text{XeF}_4$
- c)  $\text{POCl}_3$
- d)  $\text{XeF}_6$

Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve B Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

9

8 points

Die Arrhenius-Gleichung:  $k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$

1. Geben Sie die Bedeutung aller Bestandteile der Arrhenius-Gleichung an.
2. Geben Sie die Reaktionsgeschwindigkeits-Temperatur-Regel (RGT-Regel) an.
3. Berechnen Sie die Aktivierungsenergie welche der RGT-Regel unter folgenden Bedingungen entspricht: die Reaktionstemperatur wird von 20°C auf 30°C erhöht, die Geschwindigkeitskonstanten stehen im Verhältnis 1:2.

Concours de recrutement en chimie année: 2020

Epreuve B

Nom, Prénom: \_\_\_\_\_

Question

10

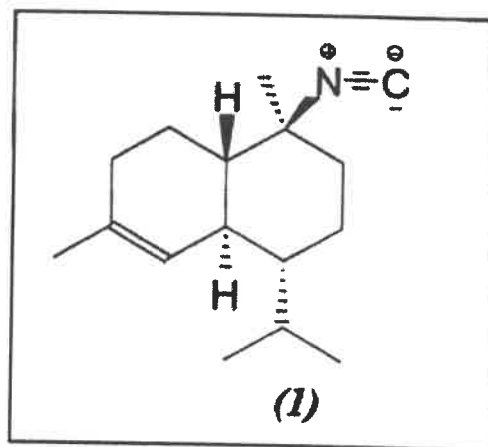
8 points

### Stereochimie

#### Le (+)-10-isocyano-4-cadinène – un agent « anti-fouling » naturel

Si on ne les protège pas, les coques des navires, les bouées, les cages d'aquacultures, etc. sont rapidement colonisées par les organismes marins comme les crustacés, les algues ou les mollusques.

Les agents « anti-fouling » ou anti-biosalissures tels que le cuivre ou les composés organoétain ont largement été utilisés. Ces derniers se sont révélés toxiques et sont totalement interdits depuis 2008.



En 1996, le (+)-10-isocyano-4-cadinène (1) a été isolé à partir d'une espèce de nudibranche (mollusque gastéropode marin) et ses propriétés « anti-fouling » ont été mises en évidence.

1. Indiquer par un astérisque les atomes de carbone asymétriques.
2. Donner la configuration absolue de chaque atome de carbone asymétrique. Montrez comment vous procédez pour chaque cas.
3. Que signifie le symbole (+) dans le nom de la molécule ?

# Examen – concours de recrutement en chimie 2020

## Epreuve orale

Les programmes de l'enseignement secondaire luxembourgeois évoquent

## La catalyse

Veillez exposer entre autres les points suivants:

*principe, catalyse homogène/hétérogène, applications industrielles,... (liste non exhaustive)*

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.



# Examen – concours de recrutement en chimie 2020

## Epreuve orale

Les programmes de l'enseignement secondaire luxembourgeois évoquent

### Les réactions de condensation

Veillez exposer entre autres les points suivants:

*principe, exemples et applications,... (liste non exhaustive)*

Ne pas exposer des mécanismes réactionnels complets au tableau noir.

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

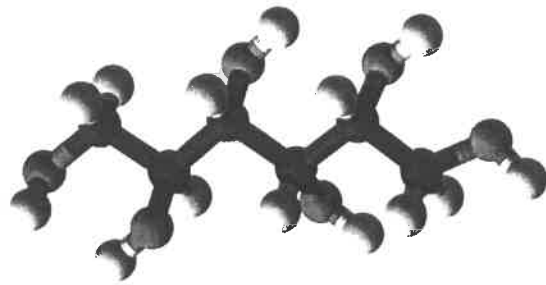
Prévoir au maximum 20 minutes pour l'exposé oral.

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  
Epreuve de travaux pratiques  
Session 2020

Die Bestimmung von



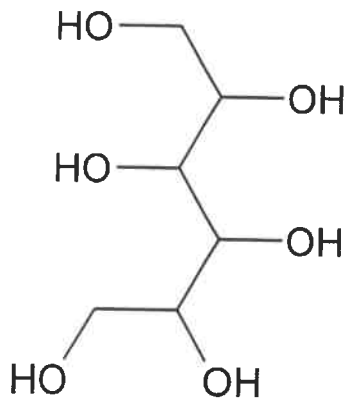
in



## Die Bestimmung von Sorbitol in *Fisherman's Friend*

### I. Ziel des Versuchs

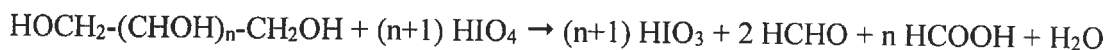
Der Gehalt an Sorbitol  $C_6H_{14}O_6$  ( $M=182.172$ ), einem Zuckeraustauschstoff, in Lutschtabletten (Marke Fisherman's Friend - zuckerfrei) soll titrimetrisch bestimmt werden. Sorbitol (oder „Sorbit“) kommt natürlich in den Früchten der Eberesche (Vogelbeere, *Sorbus aucuparia* L.) mit Gehalten von bis zu 12% vor. Das Produkt „Fisherman's Friend“ wurde 1865 vom englischen Apotheker James Lofthouse in Fleetwood entwickelt, ursprünglich in flüssiger Form, zur Linderung von Husten und Heiserkeit der Hochseefischer. Da die Flaschen bei der rauen Arbeit auf See häufig zu Bruch gingen, verdickte der Apotheker den Hustensaft schließlich zu Pastillen. Sorbitol wurde erst im 20. Jahrhundert als Zuckeraustauschstoff entdeckt und eingesetzt wegen dessen im Vergleich zu Saccharose oder Glucose geringeren physiologischen Brennwertes und weil es kaum kariogen wirkt. Es entfaltet etwa 60% der Süßkraft der Saccharose. Da zur seiner Verstoffwechslung kein Insulin verbraucht wird, ist es für Diabetiker gut geeignet.



Links : Strukturformel des Sorbitols, rechts : Zweig mit Früchten der Vogelbeere.

## II. Prinzip der Bestimmung

Grundlage der Bestimmung ist die sog. *Malaprade* Reaktion (*Malaprade* Spaltung) :  
Polyole reagieren mit Periodsäure unter Bildung von Formaldehyd und Methansäure gemäß :



Dazu wird eine Substanzprobe mit einem Überschuss an Natrium(meta-)periodat in schwefelsaurer Lösung zur Reaktion gebracht. Nach der Spaltung wird der Überschuss an Periodat wie folgt bestimmt, nachdem arsenige Säure und Iodid zugefügt worden sind :

- (i) Periodat ( $\text{IO}_4^-$ ) konproportioniert mit Iodid zu Iodat ( $\text{IO}_3^-$ ) und Iod.
- (ii) Das entstehende Iod oxidiert Arsenit  $\text{AsO}_2^-$  zu Arsenat  $\text{AsO}_4^{3-}$ . N.B. : Iodat oxidiert Arsenit unter den Versuchsbedingungen (neutrale bis leicht alkalische Lösung) *nicht* zu Arsenat)
- (iii) Das überschüssige Arsenit wird mit eingestellter Iod-Maßlösung zurücktitriert.



## III. Durchführung

**WARNUNG : Natriumarsenit ist SEHR GIFTIG !**

**Tragen Sie Handschuhe !**

**ATTENTION : L'arsénite de sodium est TRES TOXIQUE !**

**Portez des gants !**



- (i) Eine Lutschtablette der Marke *Fisherman's Friend* wird im Mörser zerrieben;
- (ii) von dem Pulver werden ca 0.4 g (genau gewogen) in einem 100 mL Messkolben in Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. Eine leichte Opaleszenz (verursacht durch den Hilfsstoff Magnesiumstearat) stört den folgenden Analysengang nicht.
- (iii) Von dieser Stammlösung werden 10 mL entnommen und in einem Erlenmeyerkolben mit 20 mL Natriummetaperiodatlösung ( $\text{NaIO}_4$ )  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  versetzt (10 mL Pipette benutzen).
- (iv) Es werden ca. 2 mL Schwefelsäure  $1 \text{ mol L}^{-1}$  zugesetzt und der Kolben wird sofort im siedenden Wasserbad während genau 15 min. erwärmt.
- (v) Nach dem Abkühlen (im kalten Wasserbad) wird portionenweise Natriumhydrogencarbonat zugesetzt bis das Aufschäumen unterbleibt und ein deutlicher Bodensatz an Natriumhydrogencarbonat erkennbar ist (ca. 3g).
- (vi) Es werden 25 mL Natriumarsenitlösung ( $\text{NaAsO}_2$ )  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (Pipette) zugesetzt.  
VORSICHT – SEHR GIFTIG !
- (vii) Einen Spatel Kaliumiodid (ca 1 g.) zusetzen und weitere 15 min. stehen lassen.
- (viii) Etwas Stärkelösung zusetzen und mit Iodlösung  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  titrieren.
- (ix) Ein Blindversuch mit 10 mL dest. Wasser statt Sorbitollösung *muss* durchgeführt werden. Der Titrationsverbrauch im Blindversuch wird vom Verbrauch im Hauptversuch abgezogen.

Aus Gründen der Zeitersparnis ist es ratsam, den Blindversuch zuerst anzusetzen und während der Wartezeiten den Hauptversuch (Probeneinwaage, Bereitung der Probenlösung usw.) vorzubereiten. Sofern die Zeit es gestattet, sollten Blind- und Hauptversuch einmal wiederholt und Mittelwerte gebildet werden.

Arsenhaltige Lösungen sind nach dem Versuch nicht in den Abfluss, sondern in das bereitgestellte Sammelgefäß zu entsorgen !  
Ne déversez pas les solutions d'arsenic à l'égout ; recueillez-les dans le récipient y réservé.  
Waschen Sie sich nach Beendigung des Versuchs gründlich die Hände !  
Lavez-vous soigneusement les mains à la fin de la session !

#### IV. Fragen

a) Berechnen Sie die Masse an Sorbitol in ihrer Probe und den Gehalt in % aus dem Titrationsverbrauch (Hauptversuch-Blindversuch) :

1 mL  $I_2$  0.05 mol L<sup>-1</sup> entspricht 1.82172 mg Sorbitol.

(Die genaue Konzentration der Iodlösung wird ihnen mitgeteilt)

b) Formulieren Sie Gleichungen aller unter Abschnitt II angeführter Reaktionen, einschließlich der Malaprade Reaktion des Sorbitols.

c) Überprüfen Sie, ob sich der Titrationsverbrauch im Blindversuch mit dem rechnerisch zu erwartenden Wert deckt.

d) Bezeichnen Sie die Konzentrationen der eingesetzten Reagenzien mit  $C(I_2)$ ,  $C(NaIO_4)$  und  $c(NaAsO_2)$ , und deren im Versuch eingesetzte Volumina mit  $V(I_2)$ ,  $V(NaIO_4)$  und  $V(NaAsO_2)$ .

- i. Leiten Sie aus den chemischen Gleichungen (Punkt IV b) eine Formel her, mit deren Hilfe sich die Masse des Sorbitols in ihrer Probe berechnen lässt.
- ii. Leiten Sie eine Formel für die verbrauchte Stoffmenge Iod im Blindversuch her.
- iii. Zeigen Sie, dass sich aus beiden Formeln die Berechnungsgrundlage im Punkt IV a ergibt.

e) Periodat ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, vergleichbar mit Dichromat und Permanganat. Gleichwohl sind wässrige Lösungen dieser Stoffe jahrelang stabil. Weshalb ? Welchen Zusammenhang sehen Sie mit ihrer Antwort zu Punkt IV c ?

Ausarbeitung : Marc Biver, Februar-März 2020

Literatur : Deutsches Arzneibuch 9. Ausgabe, 1985,  
Europäisches Arzneibuch, laufende Ausgabe,  
Kommentar zur Pharmacopoea Helvetica VI, Bern, 1975  
Bildquellen : Website der Firma Lofthouse Ltd, Fleetwood; Wikipedia