

CONCOURS NATIONAL DEUG

---

Epreuve commune concours Physique et concours Chimie

CHIMIE

PARTIE I

Durée : 2 heures

*Les calculatrices sont autorisées.*

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

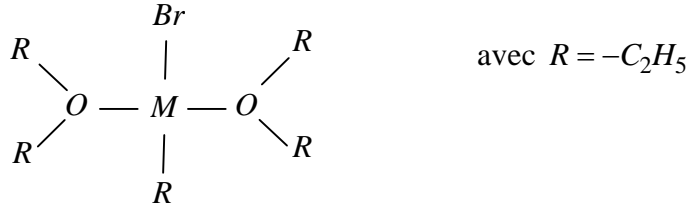
Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

**Exercice I**

L'aluminium a pour numéro atomique  $Z = 13$  et le chlore  $Z = 17$ .

1. Donner la configuration électronique de ces atomes dans leur état fondamental.
2. L'aluminium cristallise dans le système cubique à faces centrées. Représenter la maille cristalline de ce métal et calculer le rayon de l'atome d'aluminium.
3. Le dichlore réagit avec l'aluminium pour donner le chlorure d'aluminium. Indiquer la formule, selon Lewis, de ce composé. Discuter de sa géométrie.
4. A la fusion ( $192^{\circ}\text{C}$ ), le chlorure d'aluminium se dimérise. Donner la formule développée de cette molécule et sa représentation en perspective de Cram (ou procédé du « coin volant »).
5. Le dimère existe aussi lorsque le chlorure d'aluminium est dissous dans certains solvants. Toutefois, dans le cas de l'éthoxyéthane (éther diéthylique), c'est le monomère qui est stabilisé par le solvant. Expliquer.
6. Le chlorure d'aluminium est un acide de Lewis.
  - a) Définir l'acidobasicité selon Lewis.
  - b) Citer un exemple d'acide de Lewis (autre que le chlorure d'aluminium) et un exemple de base de Lewis.
  - c) Citer une réaction acide-base au sens de Lewis.
7. On a pu isoler le composé organométallique suivant :

**Tournez la page S.V.P.**



$M$  est un élément de la période de  $Al$ . Quel est cet élément ? Justifier votre réponse.

Données :

$$Al : M = 27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho = 2700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

## Exercice II

On se propose d'étudier quelques aspects de la réaction d'estérification d'un alcool et de la réaction inverse, c'est-à-dire l'hydrolyse d'un ester.

- On réalise un mélange équimolaire d'un alcool primaire et d'un acide carboxylique. La réaction est particulièrement lente à la température ordinaire et pratiquement athermique. Lorsque l'équilibre est atteint, on constate que les  $2/3$  de l'acide ont réagi.
  - Ecrire la réaction.
  - Calculer la constante de cet équilibre.
  - Quelle est l'influence de la température sur cette réaction ?
- On mélange  $120 \text{ g}$  d'acide éthanoïque,  $138 \text{ g}$  d'éthanol dans  $90 \text{ ml}$  d'eau à la température ambiante. Calculer les fractions molaires de chaque constituant, lorsque l'équilibre est atteint.
- L'étude du mécanisme de cette réaction montre que la molécule d'eau formée contient le groupement  $-OH$  de la molécule d'acide et l'hydrogène de la fonction alcool. On veut vérifier cette propriété en utilisant  $^{18}\text{O}$  que l'on désignera, par la suite, par  $O^*$ .
  - Qu'est-ce que l'atome  $^{18}\text{O}$  ?
  - Ecrire la réaction entre l'acide éthanoïque et l'éthanol contenant  $O^*$ .
  - Comment obtenir ces composés si on dispose d'éthène (ou éthylène), de  $\text{H}_2\text{O}^*$  et de tous les réactifs minéraux nécessaires dont, bien entendu,  $\text{H}_2\text{O}$  ?
- On étudie maintenant la réaction d'hydrolyse de l'ester.
  - Quelle est la constante d'équilibre de cette réaction ?
  - On mélange  $n_0$  moles d'ester à  $q \times n_0$  moles d'eau. Quelle doit être la valeur de  $q$  si l'on veut que l'ester soit hydrolysé dans une proportion de  $99 \%$  ?

5. L'expérience montre que la réaction d'hydrolyse d'un ester est une réaction initialement très difficile mais qu'elle est en fait catalysée par l'acide formé. Une telle réaction est appelée autocatalytique. L'étude faite dans un réacteur fermé, en présence d'un large excès d'eau, conduit alors à une loi de la forme :

$$V = k(\text{ester})(\text{acide})$$

(ester) et (acide) désignant les concentrations molaires volumiques et  $V$  la vitesse de la réaction.

En fait, une telle loi conduit à une vitesse initialement nulle. Cependant la réaction non catalysée au départ fournit l'acide en quantité faible mais suffisante pour que cette loi de vitesse s'applique dès que des traces d'acide ont été formées. C'est donc elle qui décrit la cinétique de la réaction au cours du temps.

- a) Soit  $a$  la concentration initiale en ester et  $x$  celle de l'acide formé à l'instant  $t$ . Donner l'expression de la vitesse en fonction de  $x$ .
  - b) Montrer que  $V$  passe par un maximum à un instant  $t$  que l'on précisera.
  - c) Indiquer en justifiant, mais sans calcul, l'allure des courbes  $V = V(t)$  et  $x = x(t)$  et représenter ces courbes sur un même graphe.
6. Afin d'accélérer le processus, on introduit dans le mélange initial, une concentration  $b$  en acide issu de la réaction. Quelle condition doit remplir  $b$  pour que la vitesse passe encore par un maximum ?

Données :  $H$  :  $M = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$C$  :  $M = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$O$  :  $M = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Fin de l'énoncé**