

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 –

Cet exercice ne demande aucune connaissance particulière, mais un peu de réflexion.

Considérons deux liquides A et B non miscibles. Si on ajoute un troisième constituant i , ce dernier va se partager entre A et B . Soit $[i]_A$ et $[i]_B$, les concentrations respectives de ce troisième constituant dans A et B . Le rapport $K = \frac{[i]_A}{[i]_B}$ est appelé coefficient de partage.

1. A un litre de solution aqueuse de diiode à la concentration de $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, on ajoute 10 ml de tétrachlorométhane CCl_4 . On agite, puis on sépare les deux phases. Le dosage de I_2 dans la phase organique indique une concentration de $47,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Calculer le coefficient de partage : $K = \frac{[I_2]_{\text{orga}}}{[I_2]_{\text{aqueux}}}$.
2. On veut extraire le diiode d'un litre d'une solution aqueuse à $0,1 \text{ g.l}^{-1}$. Pour cela, on ajoute 50 ml de CCl_4 et on agite. Quelle sera, en grammes par litre, la nouvelle concentration de I_2 dans la solution aqueuse ?
3. Au lieu d'ajouter en une seule fois les 50 ml de CCl_4 , on n'en ajoute d'abord que 10 ml. On agite, on laisse décanter, puis on enlève la phase organique. On ajoute de nouveau 10 ml de CCl_4 , on agite, on laisse décanter et on élimine la phase organique. On réitère ce protocole opératoire jusqu'à l'utilisation complète des 50 ml de CCl_4 . Quelle sera alors la concentration (g.l^{-1}) de I_2 dans la phase aqueuse ? Que peut-on en conclure ?

Tournez la page S.V.P.

4. On part de nouveau de 1 litre d'une solution aqueuse de I_2 à $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. On utilise cette fois 50 ml de sulfure de carbone CS_2 , le coefficient de partage étant plus élevé ($K = 625$). Calculer en $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, la concentration de I_2 dans la phase aqueuse :
- en utilisant les 50 ml en une seule fois,
 - en faisant cinq extractions successives de 10 ml chacune.

Exercice II –

- On étudie une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 . Indiquer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH.
- On dose 10 ml de Na_2CO_3 à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ par une solution de HCl décimale ($10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).
 - Calculer le pH initial.
 - Même question après avoir versé 0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml et 2 ml de HCl (on fera les approximations habituelles et on pourra négliger l'effet de dilution).
- Pour un volume versé de HCl égal à 1 ml, la solution renferme de l'hydrogénocarbonate de sodium. L'ion hydrogénocarbonate est un ampholyte.
 - Qu'est ce qu'un ampholyte ?
 - Citer deux autres exemples d'ampholytes.
 - Le pH d'une solution d'ions ampholytes présente une particularité. Laquelle ?
 - L'eau est-elle un ampholyte ? Justifier votre réponse.
- L'étude précédente a porté sur les sels de l'acide carbonique H_2CO_3 qui est diacide. Lorsqu'on veut doser séparément les différentes acidités d'un polyacide par une solution d'hydroxyde de sodium, deux conditions doivent être remplies :
 - chaque réaction de dosage doit être quantitative, c'est-à-dire que sa constante d'équilibre doit être supérieure à 10^4 .
 - les pK_a successifs doivent être suffisamment séparés.
 - Soit une réaction de dosage du type : $HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$. Quelle condition doit vérifier le pK_a du couple HA/A^- pour que cette réaction soit quantitative ?
 - Lorsqu'on dose un diacide H_2A par une solution de soude, on estime que les deux acidités sont séparables si le rapport des deux constantes d'acidité $\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ est supérieur à 4. Quelle condition doivent alors vérifier les deux pK_a relatifs à cet acide ?
- On dose, par solution de $NaOH$, les acides suivants :
 - Acide sulfurique H_2SO_4
 - Acide sulfureux H_2SO_3

Acide phosphorique H_3PO_4

Indiquer, compte-tenu des résultats obtenus à la question 4, sans calcul mais en justifiant, l'allure des courbes de dosage $pH = f(V)$, V étant le volume de solution de soude versé.

Données : pK_a à 298 K

H_2CO_3 : 6,5 10,3

HSO_4^- : 1,9

H_2SO_3 : 1,8 7,2

H_3PO_4 : 2,1 7,2 12

Exercice III –

1. On considère les dérivés halogénés suivants :
le 1-chloro-1-phénylbutane (composé A)
le 2-chloro-1-phénylbutane (composé B)
 - a) Ecrire la formule de chaque composé.
 - b) Les molécules A et B possèdent une caractéristique. Laquelle ?
2. Le composé A , optiquement actif, est traité par le cyanure de potassium KCN .
 - a) Quelle est la formule du composé obtenu ?
 - b) Décrire rapidement le mécanisme de la réaction.
 - c) Quelle est l'expression de la vitesse de réaction ?
 - d) Discuter de l'activité optique du produit obtenu.
3. Mêmes questions avec B , optiquement actif, sachant que la vitesse de réaction dépend de la concentration en CN^- .
4. Le composé B est traité cette fois par de la potasse alcoolique à chaud. On obtient deux isomères B_1 et B_2 .
 - a) Ecrire leurs formules.
 - b) Justifier le fait qu'un des deux isomères est majoritaire.

Fin de l'énoncé