

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 –**

1. Indiquer la configuration électronique, dans l'état fondamental, de l'atome d'azote ( $Z = 7$ ) et de l'atome de phosphore ( $Z = 15$ ).
2. Discuter de la géométrie des molécules d'ammoniac  $NH_3$  et de phosphine  $PH_3$ . La valeur de l'angle de valence  $HNH$  est de  $107^\circ$  et de  $93^\circ$  pour l'angle  $HPH$ . Proposer une explication.
3. Il existe les composés  $NCl_3$ ,  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ . Par contre  $NCl_5$  n'existe pas. Pourquoi ?
4. En réalité, le pentachlorure de phosphore à l'état solide est constitué d'un mélange équimoléculaire d'ions  $PCl_4^+$  et  $PCl_6^-$ .
  - a) Indiquer les schémas de Lewis de ces ions.
  - b) En déduire leurs géométries respectives.
5. Le phosphore blanc est constitué de molécules de diphosphore à haute température et de tétraphosphore à basse température. Indiquer la structure de Lewis de chacune de ces molécules, sachant en particulier que dans la molécule  $P_4$ , les angles de liaisons sont de  $60^\circ$  et les distances  $P-P$  valent  $225 \text{ pm}$ . Par ailleurs, la règle de l'octet est vérifiée dans les molécules  $P_2$  et  $P_4$ .

## Exercice II –

Cet exercice a pour but l'étude de quelques aspects du titrage d'un acide faible par une solution d'hydroxyde de sodium.

1. Dans  $50,0\text{ ml}$  d'une solution d'acide éthanoïque à la concentration  $C_0 = 10^{-2}\text{ mol.l}^{-1}$ , on ajoute progressivement une solution à  $10^{-1}\text{ mol.l}^{-1}$  d'hydroxyde de sodium.
  - a) Quel est le  $pH$  initial ?
  - b) Quel est le volume à l'équivalence  $V_E$  ?
  - c) Quel est le  $pH$  à l'équivalence ?

Le candidat évitera l'utilisation de formules toutes faites, mais, au contraire, établira ces formules compte-tenu des approximations habituelles.

2. Soit  $V$  le volume de solution d'hydroxyde de sodium versé.
  - a) On suppose que  $0 < V < V_E$ . Etablir l'expression permettant de calculer le  $pH$  en fonction de  $V$ .
  - b) Même question pour  $V > V_E$ .
  - c) Compléter alors le tableau suivant :

$V(\text{ml})$	0	2,5	4,5	5,0	5,5	7,5
$pH$						

3. Lorsqu'à la suite d'un titrage, on obtient le tableau des valeurs du  $pH$  en fonction de  $V$ , il faut déterminer le point d'équivalence.  
Parmi les différentes méthodes utilisées, la méthode de Gran consiste à porter sur un graphique  $V \times 10^{-pH}$  en fonction de  $V$ , sans qu'il soit utile d'atteindre l'équivalence.
  - a) Montrer que, par cette méthode, on peut déterminer avec une bonne précision, le volume à l'équivalence  $V_E$ .
  - b) Application : on titre  $20,0\text{ ml}$  d'une solution de chlorure d'ammonium par la solution d'hydroxyde de sodium à  $10^{-1}\text{ mol.l}^{-1}$ . On obtient en particulier les résultats suivants :

$V(\text{ml})$	3,0	11,0
$pH$	8,7	9,9

Par ailleurs, une étude préalable a montré que le volume à l'équivalence se situait entre  $13$  et  $14\text{ ml}$ .

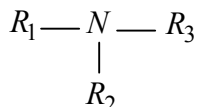
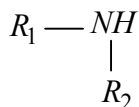
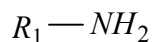
Déterminer la concentration de la solution dosée, ainsi que la  $pKa$  du couple  $NH_4^+/NH_3$ .

Donnée :  $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$  :  $pKa = 4,8$  (à  $298\text{ K}$ )

### Exercice III –

Les amines sont des composés qui dérivent de l'ammoniac  $NH_3$  par substitution progressive des atomes d'hydrogène par des groupements carbonés alkyles ou aryles (notés  $R$  ou  $Ar$ ).

1. Comment sont appelés plus précisément les composés suivants :



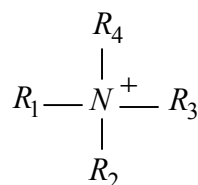
2. Les amines sont des composés basiques au sens de Brønsted.

a) Quelle est la définition d'une base selon Brønsted ?

b) L'action des acides sur les amines conduit aux sels d'ammonium correspondants. C'est le cas, par exemple, de  $HCl$  qui réagit en solution aqueuse sur  $(CH_3)_3N$ . Ecrire la réaction.

c) Discuter de la géométrie de l'ion formé.

d) Etudier des possibilités d'activité optique d'un ion du type :



appelé ammonium quaternaire.

3. Une amine  $A$ , de formule brute  $C_nH_{2n+3}N$ , renferme 71,3% de carbone en masse.

a) Déterminer la valeur de  $n$ .

b) Traité par  $HCl$ ,  $A$  donne un composé dédoublable en deux énantiomères. Traité par  $CH_3I$ ,  $A$  donne un sel d'ammonium quaternaire optiquement inactif, indédoublable. Quelle(s) information(s) obtient-on à partir de ces données expérimentales ?

c) Quelles sont les formules possibles pour  $A$  ?

Données : masses molaires atomiques ( $g \cdot mol^{-1}$ )

$$M(H) = 1 \quad M(C) = 12 \quad M(N) = 14$$

**Fin de l'énoncé**