

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° et de 93° 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° et les distances $P-P$ valent 225 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 ml .

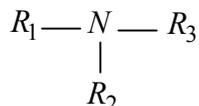
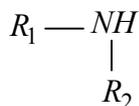
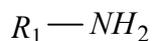
Déterminer la concentration de la solution dosée, ainsi que la pKa du couple NH_4^+/NH_3 .

Donnée : $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$: $pKa = 4,8$ (à 298 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 :



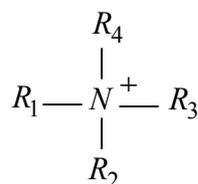
2. Les amines sont des composés basiques au sens de Brønsted.

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