

## CONCOURS NATIONAL D'ADMISSION DANS LES GRANDES ECOLES D'INGENIEURS

(Concours national DEUG)

Epreuve commune à 2 options (Physique et 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 –**

Dans cet exercice, les valeurs calculées de  $pH$  seront données avec un chiffre derrière la virgule.

1. a) Définir le  $pH$  d'une solution aqueuse.  
b) Que devient la définition précédente dans le cas d'une solution aqueuse diluée ?
  
2. On considère la réaction d'autoprotolyse de l'eau :  $2H_2O = H_3O^+ + OH^-$ .  
L'enthalpie standard de cette réaction que l'on considérera indépendante de la température vaut :  
 $\Delta_r H^\circ = 57,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
  - a) Montrer que le  $pH$  de l'eau diminue lorsque la température augmente.
  - b) Montrer que ce  $pH$  varie avec la température selon une loi du type :  $pH = \frac{a}{T} + b$ .
  - c) Calculer les valeurs de  $a$  et  $b$  en précisant les unités.
  - d) Quelles sont les valeurs du  $pH$  de l'eau pure :
    - à  $0^\circ\text{C}$
    - à  $90^\circ\text{C}$
  
3. On considère à présent une solution d'acide sulfurique. La première acidité de ce composé est forte alors que la seconde est faible.
  - a) Ecrire les réactions de dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau.
  - b) Indiquer le diagramme de prédominance des espèces.
  - c) Calculer les  $pH$  des solutions d'acide sulfurique de concentrations suivantes :
    - $C_0 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
    - $C_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
    - $C_0 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

d) On considère cette fois une solution très diluée :  $C_0 = 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

- Quel est l'ordre de grandeur du  $pH$  de cette solution ?
- Calculer sa valeur exacte.

Données :

- $pK_A$  à  $298K$   
 $HSO_4^- / SO_4^{2-} : 1,9$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau à  $298 K$  :  $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$

## Exercice II –

On considère un système chimique  $(A_1, A_2 \dots A_n)$  en phase liquide.

1. Rappeler la définition du potentiel chimique  $\mu_i$  du constituant  $A_i$  de ce système.
2. De quel(s) facteur(s) dépend ce potentiel chimique  $\mu_i$  ?
3. Si le mélange étudié est parfait,  $\mu_i$  a alors pour expression :  $\mu_i(T, x_i) = \mu_i^*(T) + RT \ln x_i$ .  
 $x_i$  étant la fraction molaire du composé  $A_i$ . Quelle est la signification du terme  $\mu_i^*(T)$  ?
4. On réalise, à  $0^\circ\text{C}$ , un mélange équimassique de masse totale égale à  $500 \text{ g}$  de deux hydrocarbures liquides à chaîne linéaire, l'hexane et l'heptane.
  - a) Indiquer les formules et les masses molaires de ces composés.
  - b) Ce mélange peut-il être considéré comme parfait ? Justifier votre réponse.
5. Lors du mélange précédent, il y a une variation  $\Delta_m G$  de l'enthalpie libre et une variation  $\Delta_m S$  de l'entropie.
  - a) Calculer, en indiquant les unités, la valeur de  $\Delta_m G$ .
  - b) Même question pour  $\Delta_m S$ .
  - c) Pouvait-on prévoir les signes respectifs de ces quantités ? Justifier votre réponse.
6. Montrer que le mélange étudié se fait :
  - a) sans variation de volume.
  - b) sans effet thermique.
7. On réalise une série de mélanges d'hexane et d'heptane, chaque mélange contenant le même nombre total de moles  $n$ .
  - a) Montrer que l'entropie de mélange passe par un maximum en fonction de la composition.
  - b) Déterminer la composition du mélange correspondant à ce maximum.

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

### Exercice III –

1. Les amines peuvent être considérées et définies comme des dérivés de l'ammoniac résultant de la substitution des atomes d'hydrogène par des groupes hydrocarbonés.
  - a) Donner la formule générale des amines primaires, secondaires et tertiaires.
  - b) Tout comme l'ammoniac, les amines sont des bases au sens de Brønsted. Ecrire la réaction d'une amine primaire sur  $HCl$ .
2. On réalise le dosage d'une amine primaire  $X$  en dissolvant 0,5 g de  $X$  dans 50 ml d'eau. On ajoute quelques gouttes d'hélianthine. Il faut verser 13,7 ml d'une solution  $HCl$  0,5 mol.l<sup>-1</sup> pour atteindre le virage de l'indicateur coloré. Déterminer la masse molaire de  $X$ .
3.
  - a) Indiquer la formule brute de  $X$ .
  - b) Ecrire les différentes formules possibles pour  $X$  et indiquer leurs noms.

Remarque : pour les exercices II et III, on prendra pour masses atomiques molaires les valeurs suivantes :

$$H : 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$C : 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$N : 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

**Fin de l'énoncé.**