

## 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

*N.B. : 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.*

**Les calculatrices sont interdites**

**Exercice I**

- I.1.** Rappeler la définition du pH d'une solution aqueuse diluée.
- I.2.** Dans les calculs de pH de solutions aqueuses diluées, on est souvent amené à faire des approximations. C'est ainsi qu'on estime qu'il est légitime de négliger la concentration  $[X]$  de l'espèce X par rapport à la concentration  $[Y]$  de l'espèce Y si :

$$[X] < \frac{[Y]}{10}.$$

On dit alors que Y est l'espèce prédominante.

- a) Dans quel domaine de pH peut-on négliger la concentration des ions  $OH^-$  devant celle des ions  $H_3O^+$  ? (milieu franchement acide).
- b) Dans quel domaine de pH peut-on négliger la concentration des ions  $H_3O^+$  devant celle des ions  $OH^-$  ? (milieu franchement basique).
- c) Porter les résultats précédents sur l'axe des pH et établir ainsi le diagramme de prédominance des ions  $H_3O^+$  et des ions  $OH^-$ .

- I.3.** On considère un acide faible  $HA$  en solution aqueuse.
- Ecrire la réaction de dissociation de cet acide.
  - Soit  $K_A$  la constante d'acidité du couple  $HA/A^-$ . Etablir le diagramme de prédominance des espèces  $HA$  et  $A^-$  en fonction du  $pKa$ .
- I.4.**
- Quelles sont les espèces présentes dans une solution aqueuse d'un acide faible  $HA$  ?
  - Ecrire toutes les relations qui existent entre les concentrations de ces différentes espèces.
  - Etablir alors, sans aucune approximation, la relation entre la concentration des ions  $H_3O^+$  et les trois données  $K_A, K_e$  et  $C_o$ .  
 $K_A$  représente la constante d'acidité du couple  $HA/A^-$ ,  
 $K_e$  représente le produit ionique de l'eau,  
 $C_o$  représente la concentration initiale de l'acide.
- I.5.** Donner une expression simplifiée de la relation précédente dans les cas suivants :
- La solution est franchement acide (cf. question **I.2.a**).
  - La solution est franchement acide et l'acide faible  $HA$  est peu dissocié.
- I.6.** On veut calculer le pH d'une solution d'acide éthanóique  $CH_3CO_2H$  à  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .
- Quelles sont les approximations que l'on peut faire pour calculer le pH ?
  - En vous aidant des approximations précédentes, calculer le pH de la solution.
  - Ces approximations sont-elles vérifiées ?
- I.7.** Les approximations retenues dans la question **I.6.a** sont-elles encore valables dans le cas d'une solution d'acide monochloracétique à  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ? Justifier votre réponse et conclure.

Données à 25 °C :

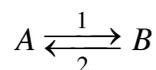
Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

$CH_3CO_2H$  :  $pK_A = 4,8$

$CH_2ClCO_2H$  :  $pK_A = 2,9$

## Exercice II

On considère, dans un réacteur fermé de volume constant  $V$  à la température  $T$ , la réaction en phase gazeuse :



La réaction  $A \rightarrow B$  est du premier ordre par rapport à  $A$ .

La réaction inverse  $B \rightarrow A$  est du premier ordre par rapport à  $B$ . Les constantes de vitesse sont respectivement  $k_1$  et  $k_2$  avec  $k_1 = a_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$ ,

$$k_2 = a_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right).$$

**II.1.** Exprimer, en fonction des données du problème, la vitesse, à l'instant  $t$ , de disparition du composé  $A$  :

$$V = -\frac{d[A]}{dt} \quad [A] \text{ étant la concentration de } A.$$

**II.2.** Que devient cette vitesse lorsque l'équilibre est atteint ?

**II.3.** Soit  $K^\circ$  la constante de cet équilibre en phase gazeuse.

a) Exprimer  $K^\circ$  en fonction des concentrations de  $A$  et  $B$  dans le réacteur.

b) Exprimer alors  $K^\circ$  en fonction de  $k_1$  et de  $k_2$ .

**II.4.** Exprimer en fonction des paramètres  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $E_1$  et  $E_2$  les grandeurs de réaction suivantes :

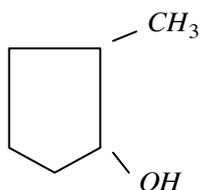
a)  $\Delta_r G^\circ$

b)  $\Delta_r H^\circ$

c)  $\Delta_r S^\circ$ .

### Exercice III

**III.** On considère l'alcool de formule :



**III.1. a)** Donner la définition d'un carbone asymétrique.

b) Indiquer le ou les carbone(s) asymétrique(s) présent(s) dans cette molécule.

**III.2.** Quel est alors le nombre de stéréoisomères de ce composé ? Justifier ce nombre.

**III.3.** Représenter les différents stéréoisomères.

**III.4.** Quelles sont les relations existantes entre ces différents stéréoisomères ?

**Fin de l'énoncé.**

