

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

## (Concours national DEUG)

Epreuve commune à 2 options (Physique et Chimie)

## CHIMIE - PARTIE I

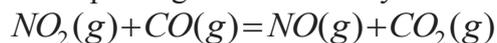
Durée : 2 heures

*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 autorisées
-----------------------------------

## Exercice I

On étudie la réaction de réduction en phase gazeuse du dioxyde d'azote suivante :



dans un réacteur fermé, parfaitement agité, à volume constant. Dans les conditions expérimentales considérées, la phase gazeuse se comporte comme un gaz parfait. On introduit dans le réacteur thermostaté à 500 °C, au temps  $t = 0$ , un mélange de  $NO_2$  et  $CO$ . La loi de vitesse initiale exprimée en concentration est du type :

$$r_o = k_o [NO_2]_o^{n_o} [CO]_o^{m_o}$$

On mesure expérimentalement la vitesse initiale  $r_o$  de la réaction en faisant varier successivement la concentration initiale d'un des réactifs tout en maintenant constante la concentration de l'autre. Les résultats figurent dans les tableaux suivants :

$[CO]_o \text{ mol} \cdot L^{-1}$	100	90	80	70	60	50
$[NO_2]_o \text{ mol} \cdot L^{-1}$	100	100	100	100	100	100
$r_o \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$	$6,00 \times 10^6$	$6,02 \times 10^6$	$5,95 \times 10^6$	$6,00 \times 10^6$	$5,98 \times 10^6$	$6,01 \times 10^6$

$[CO]_o \text{ mol} \cdot L^{-1}$	100	100	100	100	100	100
$[NO_2]_o \text{ mol} \cdot L^{-1}$	100	90	80	70	60	50
$r_o \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$	$6,00 \times 10^6$	$4,86 \times 10^6$	$3,84 \times 10^6$	$2,94 \times 10^6$	$2,16 \times 10^6$	$1,50 \times 10^6$

- I.1.** Déterminer les ordres partiels par rapport aux réactifs. Justifier leur valeur et donner l'expression de la loi de vitesse initiale.
- I.2.** On suppose que le mécanisme réactionnel ne change pas au cours de la réaction et donc que la loi de vitesse courante conserve les mêmes ordres et la même constante de vitesse que la loi de vitesse initiale.
- Donner l'expression permettant de calculer la concentration courante de  $NO_2$  en fonction du temps.
- I.3.** Donner alors l'expression de la constante de vitesse en fonction du temps de demi-réaction.
- I.4.** L'étude expérimentale de la variation de la pression partielle de  $NO_2$  en fonction du temps pour une pression initiale de ce réactif, égale à 1 bar, est donnée sur la figure 1 suivante.

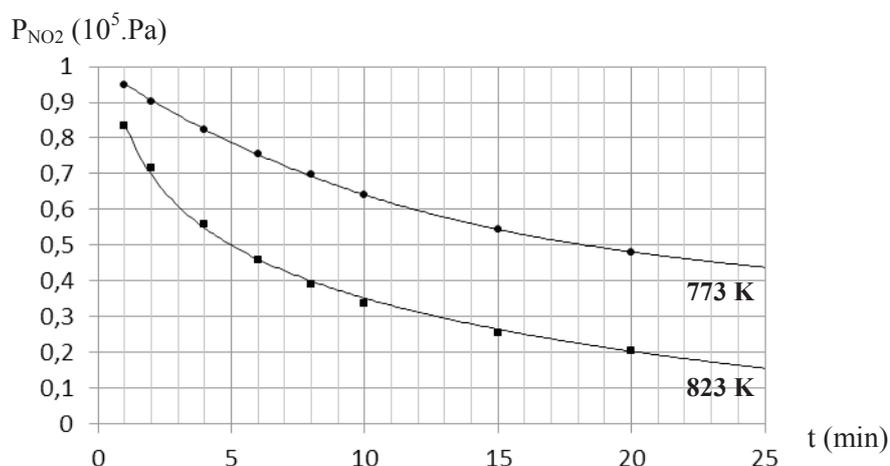


Figure 1 - Courbe de variation de la pression partielle de  $NO_2$  en fonction du temps

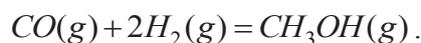
Déterminer, en considérant  $NO_2$  comme un gaz parfait, la valeur numérique de la constante de vitesse à 773 K et 823 K en  $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ .

- I.5.** Déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

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

## Exercice II

Le méthanol  $CH_3OH$  est un intermédiaire réactionnel très utilisé en synthèse dans l'industrie chimique. Une des voies de production du méthanol est la réaction catalytique en phase gazeuse suivante effectuée à 523 K :



- II.1.** Expliquer le rôle du catalyseur dans une réaction catalytique.
- II.2.** Calculer l'enthalpie molaire standard à 298 K de la réaction de synthèse du méthanol. Indiquer l'expression littérale dans le calcul.

On donne, dans le tableau 1 suivant, les enthalpies standard à 298 K de dissociation de la molécule de monoxyde de carbone et de quelques liaisons.

Liaisons	Enthalpies (kJ. mol <sup>-1</sup> )
Molécule CO	1 072
H – H	435
C – H	402
C – O	385
O – H	443

Tableau 1

- II.3.** On donne l'entropie et l'enthalpie molaire standard de la réaction de synthèse du méthanol à 523 K :  $\Delta_r S^\circ = -243 \text{ J. mol}^{-1} . \text{K}^{-1}$   
 $\Delta_r H^\circ = -99,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$   
Calculer la constante d'équilibre  $K^\circ$  de cette réaction à 523 K.
- II.4.** La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Justifier.  
Dans quel sens l'équilibre se déplace-t-il si on augmente la température ?
- II.5.** a) On place dans un réacteur fermé à volume constant thermostaté à 523 K, 2 moles de  $H_2$ , 2 moles de CO et 1 mole de  $CH_3OH$ . La pression totale initiale dans le réacteur est  $P_i = 10 \text{ bar}$ . Calculer le quotient de réaction et en déduire le sens de la transformation.  
b) Dans les conditions précédentes, on mesure une pression totale de 13 bar lorsque la réaction atteint l'équilibre. Déterminer les pressions partielles à l'équilibre de CO,  $H_2$  et  $CH_3OH$  dans le réacteur.

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

### Exercice III

- III.1.** Donner la configuration électronique de l'atome de chlore ( $Z = 17$ ).
- III.2.** L'atome de chlore existe sous deux formes isotopiques :  $Cl_{35}$  et  $Cl_{37}$ . Les masses molaires de ces isotopes sont respectivement : 34,969 et 36,966  $\text{g. mol}^{-1}$ . La masse molaire généralement admise pour l'atome de chlore est de 35,453  $\text{g. mol}^{-1}$ .  
Calculer le pourcentage de chacun des deux isotopes du chlore présents à l'état naturel.
- III.3.** Donner une représentation de CRAM des formes isomères de la molécule de 1,2-dichloroéthène.
- III.4.** Indiquer la nature des liaisons qui existent entre les différents atomes constituant la molécule.
- III.5.** Expliquer pourquoi l'une des deux formes isomères est polaire et l'autre apolaire.
- III.6.** Quel est l'isomère du 1,2- dichloroéthène qui a la température de vaporisation la plus élevée ? Expliquer.

**Fin de l'énoncé**

