

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

(Concours national DEUG)

Epreuve commune à 2 options (Physique et Chimie)

**CHIMIE - PARTIE I****Jeudi 19 mai : 8 h - 10 h**

*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**

A une température inférieure à 912 °C, le fer cristallise dans le système cubique centré (CC). Il est connu sous le nom de variété  $\alpha$ . Au-dessus de 912 °C, la forme stable du fer est nommée fer  $\gamma$ . Le réseau est alors cubique à faces centrées (CFC).

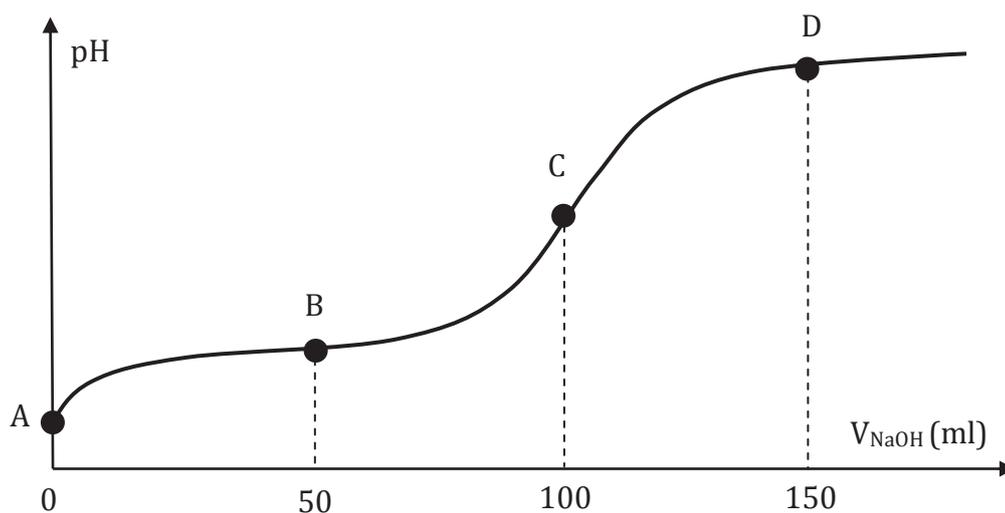
- I.1. Calculer la longueur de l'arête  $a$  de la maille de fer  $\alpha$ .
- I.2. En déduire le rayon atomique  $r$  du fer  $\alpha$ .
- I.3. Définir et calculer la compacité du réseau cristallin cubique centré.
- I.4. Calculer la masse volumique du fer  $\gamma$ .
- I.5. Calculer la compacité du réseau cristallin cubique à faces centrées.

Données :Masse molaire de Fe : 55,85 g. mol<sup>-1</sup>Masse volumique du fer  $\alpha$  : 7849 kg. m<sup>-3</sup>Longueur de l'arête de la maille élémentaire du fer  $\gamma$  : 3,47 10<sup>-10</sup> mConstante d'Avogadro : 6,022 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>

## Exercice II

On considère un acide faible AH en solution aqueuse de constante d'acidité  $K_A$ . On négligera l'équilibre d'ionisation de l'eau. On définit le coefficient de dissociation  $\alpha$  comme étant le rapport de la quantité de AH dissociée sur la quantité de AH initialement présente.

- II.1.** Donner les définitions d'un acide et d'une base selon Brønsted.
- II.2.** Donner l'expression de  $K_A$  uniquement en fonction de  $\alpha$  et de la concentration initiale d'acide  $C_0$ .
- II.3.** La formule classique permettant le calcul du pH d'un acide faible est  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C_0)$ . Quelle approximation doit être faite pour que cette formule soit valable ? Indiquer comment varie  $\alpha$  en fonction de  $C_0$ .
- II.4.** Démontrer la formule  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A - \log C_0)$  à partir de l'expression de  $K_A$  obtenue à la question II.2.
- II.5.** Déterminer la formule équivalente, correspondant à la même approximation, pour le calcul du pH d'une solution de base faible  $B^-$  à la concentration initiale  $C_0$  en fonction du  $\text{p}K_A$  de l'acide conjugué BH et de  $C_0$ .
- II.6.** On dose 100 ml d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (acide faible) de concentration  $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution également à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  d'hydroxyde de sodium NaOH (base forte). On mesure le pH de la solution en fonction du volume de NaOH versé et on obtient la courbe suivante :



Le  $\text{p}K_A$  de l'acide éthanóique étant 4,8, calculer le pH aux points A, B, C et D en justifiant les formules utilisées pour chacun des points.

### Exercice III

Une bombe calorimétrique est une enceinte hermétique et résistante aux fortes pressions qui permet de mesurer le dégagement de chaleur au cours d'une réaction effectuée à volume constant. La bombe est plongée dans de l'eau à l'intérieur d'un calorimètre adiabatique et on mesure la différence de température de cette eau entre le début et la fin de la réaction.

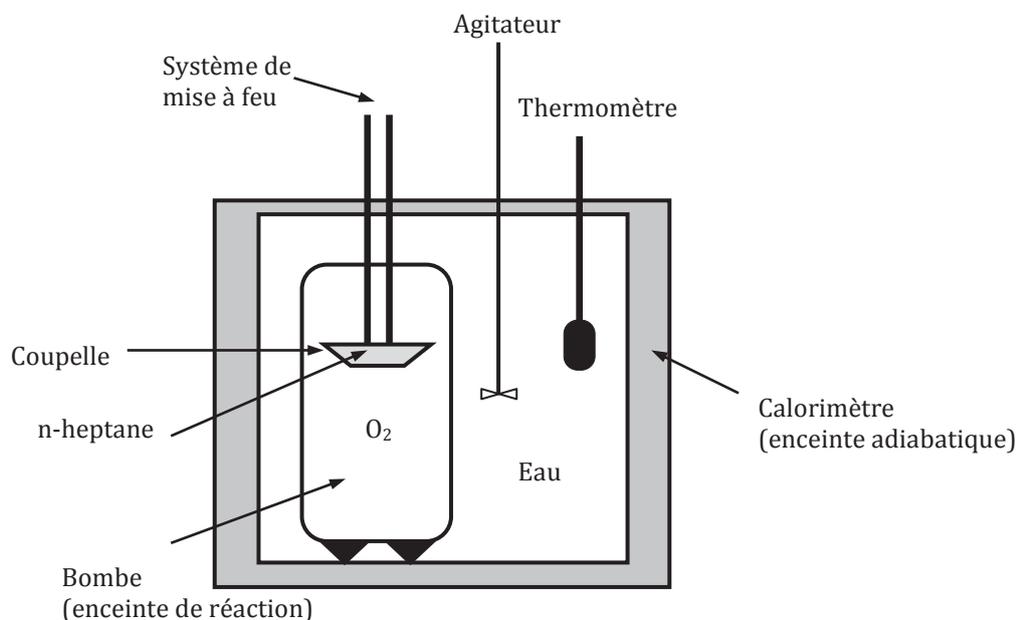


Figure 1

Afin de déterminer expérimentalement l'enthalpie standard de combustion  $\Delta_c H^\circ$  du n-heptane  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$  à 298K, on place 1g de n-heptane dans une coupelle à l'intérieur de la bombe calorimétrique. L'enceinte est ensuite remplie avec du dioxygène pur sous une pression de 20 bar afin que la réaction soit rapide et complète. La bombe est alors plongée dans les 2 litres d'eau que contient le calorimètre. La réaction est déclenchée grâce à une résistance électrique et la température de l'eau augmente de 295,4 K à 300,2 K. Dans ce domaine de température, le n-heptane et l'eau sont sous forme liquide. L'énergie interne étant peu sensible aux variations de pression, on considérera que l'expérience a lieu à 298K dans l'état standard.

- III.1. Ecrire l'équation stœchiométrique de combustion du n-heptane.
- III.2. Connaissant la capacité calorifique massique de l'eau  $C_p$  et celle de la bombe  $C_o$ , déterminer l'énergie interne standard de combustion  $\Delta_c U^\circ$  du n-heptane en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- III.3. Donner la valeur de l'enthalpie standard de combustion  $\Delta_c H^\circ$  du n-heptane en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- III.4. Déterminer  $\Delta_c H^\circ$  du n-heptane par calcul théorique en utilisant les énergies de dissociation de liaisons et comparer le résultat à celui de la question III.3.

Données à 298K :

Masse molaire de  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  :  $100,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
Masse volumique de l'eau :  $10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Capacité calorifique massique de l'eau :  $C_p = 4180 \text{ J. kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Capacité calorifique de la bombe  $C_o = 1580 \text{ J. K}^{-1}$

Enthalpie standard de vaporisation de l'eau :  $40,6 \text{ kJ. mol}^{-1}$

Enthalpie standard de vaporisation de  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  :  $31,8 \text{ kJ. mol}^{-1}$

<i>Liaison</i>	$\Delta H_{\text{dissociation}} (\text{kJ. mol}^{-1})$
<i>C-H</i>	<i>410</i>
<i>C-C</i>	<i>347</i>
<i>C=O</i>	<i>799</i>
<i>O=O</i>	<i>497</i>
<i>O-H</i>	<i>459</i>

**Fin de l'énoncé**