

CONCOURS NATIONAL D'ADMISSION DANS LES GRANDES ECOLES D'INGENIEURS**(Concours national DEUG)**

Epreuve commune à 2 options (Physique et Chimie)

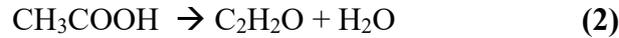
CHIMIE - PARTIE I**Mercredi 17 mai : 8 h - 10 h**

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

La décomposition thermique de l'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$ en phase gazeuse et à haute température se fait selon deux réactions parallèles :



La réaction est réalisée dans un réacteur fermé à volume constant chauffé à $850\text{ }^\circ\text{C}$ dans lequel on introduit le réactif seul au temps $t = 0$. Les constantes de vitesse des réactions (1) et (2) sont notées respectivement k_1 et k_2 . Les vitesses des deux réactions sont du premier ordre par rapport au réactif. On appellera C_0 la concentration initiale de l'acide éthanoïque et C sa concentration à l'instant t .

I.1 Connaissant les valeurs de l'énergie d'activation E_1 et du facteur préexponentiel A_1 pour la réaction (1), calculer la constante de vitesse k_1 à $850\text{ }^\circ\text{C}$ en utilisant la loi d'Arrhenius.

Données : $E_1 = 250\text{ kJ. mol}^{-1}$
 $A_1 = 8,5\ 10^9\ s^{-1}$

I.2 La mesure des concentrations de méthane $[CH_4]$ et de cétène $[C_2H_2O]$ montre que le rapport $\frac{[CH_4]}{[C_2H_2O]}$ est constant en fonction de l'avancement de la réaction et toujours égal à 2 pour une température de $850\text{ }^\circ\text{C}$. En déduire k_2 .

I.3 Des expériences réalisées à $747\text{ }^\circ\text{C}$ montrent qu'à cette température inférieure le rapport précédent devient : $\frac{[CH_4]}{[C_2H_2O]} = 3$. Déterminer l'énergie d'activation E_2 de la réaction (2).

I.4 Déterminer les expressions donnant la concentration du réactif CH_3COOH ainsi que celle de CH_4 et celle de H_2O , en fonction du temps.

I.5 A la température de $850\text{ }^\circ\text{C}$, après combien de temps 50 % de l'acide éthanoïque initial sont-ils décomposés ?

Exercice II

La résistance R d'un tronçon de matériau de longueur L et de section S est donnée par : $R = \rho L/S$. Dans cette expression, ρ est la résistivité en $\Omega.m$.

La capacité du matériau à conduire l'électricité est la conductivité σ . La conductivité est définie comme étant l'inverse de la résistivité : $\sigma = 1/\rho$ en $\Omega^{-1}.m^{-1}$. Pour une solution diluée d'électrolytes, la conductivité peut être déterminée à partir des conductivités équivalentes λ_i de tous les ions i présents selon la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i z_i C_i \lambda_i \quad \text{avec } z_i : \text{la charge de l'ion } i \text{ en valeur absolue,}$$
$$C_i : \text{la concentration de l'ion } i \text{ en } mol.m^{-3},$$
$$\lambda_i : \text{la conductivité équivalente de l'ion } i \text{ en } \Omega^{-1}.m^2.mol^{-1}.$$

On cherche à étudier, par mesure conductimétrique, la dissociation de l'acide propanoïque C_2H_5COOH en solution aqueuse.

On dispose d'une solution S_0 d'acide propanoïque de concentration $C_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. La valeur de la conductivité mesurée pour cette solution est $\sigma_0 = 1,416 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

II.1 Déterminer, en négligeant le produit ionique de l'eau, le coefficient de dissociation α_0 de l'acide dans la solution S_0 .

II.2 Donner la valeur de la constante d'acidité K_A de l'acide propanoïque.

II.3 On ajoute 50 mL d'une solution de $NaOH$ $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ à 100 mL de la solution d'acide S_0 . Quel est le pH (noté pH_1) de la solution S_1 obtenue ?

II.4 Quelle est la valeur de la conductivité σ_1 de la solution S_1 ?

II.5 On ajoute à un volume V de la solution d'acide S_0 un volume identique d'eau pure. On appellera S_2 la solution obtenue. Déterminer l'expression permettant le calcul du coefficient de dissociation α_2 de l'acide dans la solution S_2 en fonction de α_0 ?

II.6 Calculer les pH_0 et pH_2 respectivement des solutions S_0 et S_2 .

II.7 Connaissant la valeur de la conductivité de la solution S_0 ($\sigma_0 = 1,416 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), déterminer la conductivité σ_2 de la solution S_2 .

Données : Relation entre conductivité et concentrations :

$$\lambda_{H_3O^+} = 34,98 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{Na^+} = 5,01 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{C_2H_5COO^-} = 3,58 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

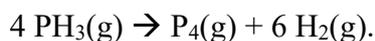
Exercice III

III.1 Donner la configuration électronique des atomes d'hydrogène H et de phosphore P.

III.2 Dessiner la configuration de Lewis de la molécule PH_3 .

III.3 Quelle est la représentation géométrique de PH_3 ?

III.4 A haute température, PH_3 se décompose selon la réaction en phase gazeuse :



Soit un réacteur fermé indéformable, de volume constant, contenant à l'état initial ($t = 0$) n moles de PH_3 pur sous une pression P_0 . Lors de la décomposition, à l'instant t , on appelle X le pourcentage de conversion du réactif. Pour une conversion X donnée, la pression totale P est atteinte dans le réacteur.

Donner l'expression de X en fonction des seuls paramètres P et P_0 .

Données : Numéro atomique de H : $Z = 1$
Numéro atomique de P : $Z = 15$

Fin de l'énoncé

