

CONCOURS NATIONAL D'ADMISSION DANS LES GRANDES ÉCOLES D'INGÉNIEURS  
(Concours national DEUG)

Épreuve commune à 2 options (Physique et Chimie)

CHIMIE – PARTIE 1

Durée : 2 heures

Les calculatrices **sont autorisées**.

N.B. Le candidat attachera la plus grande importance 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 considèrera indépendante de la température vaut :  $\Delta_r H^\circ = 57,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
  - 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 :  $pH \square \frac{a}{T} \square b$ .
  - 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) Écrire les réactions de dissociation de l'acide sulfurique dans l'eau.
  - b) Indiquer le diagramme de prédominance des espèces.
  - c) Calculer le  $pH$  des solutions d'acide sulfurique de concentrations suivantes :
    - $C_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$
    - $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
    - $C_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
  - d) On considère cette fois une solution très diluée :  $C_0 = 0,5.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .
    - Quel est l'ordre de grandeur du  $pH$  de cette solution ?
    - Calculer sa valeur exacte.

Données

- $pK_A$  à  $298 \text{ K}$ 
  - $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$  : 1,9
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .
- Produit ionique de l'eau à  $298 \text{ K}$  :  $K_e = 1,0.10^{-13}$ .

## 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°C, un mélange équimassique de masse totale égale à 500 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) Pouvaient-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 sa 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 Brönsted. Écrire la réaction d'une amine primaire sur  $\text{HCl}$ .

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  $\text{HCl}$  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) Écrire 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 g.mol<sup>-1</sup>

C : 12,0 g.mol<sup>-1</sup>

N : 14,0 g.mol<sup>-1</sup>

**Fin de l'énoncé.**