

CONSIGNES

- Cette épreuve comporte 12 pages
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- Ne joindre aucun brouillon.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.**

Concours Biologie et Géologie Chimie inorganique

Cette épreuve comporte **46 questions** réparties sur **cinq problèmes** différents.
Les questions regroupées dans chaque problème contiennent plusieurs parties à noter.
Par exemple, la question Q4-Q5 de la page 3 sera divisée en deux parties Q4 et Q5.
Nous vous souhaitons bonne chance et espérons que vous pourrez faire ressortir le meilleur de vous-même dans cette épreuve.

Notations et données numériques**États des constituants physicochimiques :**

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^φ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase φ .
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : $\text{Sb} = 122$; $\text{As} = 75$.
- Points de fusions ($^\circ\text{C}$) : $\text{As} = 810,00$; $\text{Sb} = 630,76$.
- Numéro atomique Z : $F = 9$.

À 298 K,

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\text{Sb}_2\text{O}_{5(\text{sd})} / \text{Sb}(\text{OH})_{6(\text{aq})}^-$: $2 \times \text{pH} = 8,3 + 2 \times \log_{10} \left(\left[\text{Sb}(\text{OH})_{6(\text{aq})}^- \right] \right)$
- $\text{Sb}(\text{OH})_{2(\text{aq})}^+ / \text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{sd})}$: $\text{p}K_2^\ominus = -2,1$
- $\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{sd})} / \text{Sb}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^-$: $\text{p}K_3^\ominus = 23,7$
- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \ln(10) \simeq 0,06 \text{ V}$

Problème I : atomistique-liaison chimique

Dans le tableau périodique des éléments chimiques, l'antimoine « Sb » appartient à la même colonne de l'azote ${}_7\text{N}$.

Q1) Déterminer la position (ligne et colonne) de l'antimoine dans la classification périodique des éléments chimiques.

N

P

As

Sb

Bi

• **Q2)** Écrire la configuration électronique de l'antimoine dans son état fondamental.

Q3) Dédire le schéma de sa couche de valence en utilisant les électrons dans les cases quantiques.

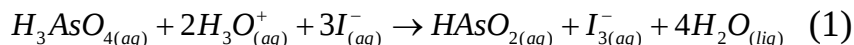
Q4-Q5) Préciser les nombres quantiques associés aux orbitales de valence.

- Pour chacune des molécules suivantes :

	SbF₃	SbF₅
Q6-Q7) Donner le schéma de Lewis		
Q8) Déduire la notation (la formule) de Gillespie (type V.S.E.P.R.)		
Q9) La figure de répulsion		
Q10) Représenter la géométrie spatiale selon la méthode VSEPR.		

Problème II : cinétique chimique

Considérons à 298 K, l'équation-bilan de la réaction chimique suivante :



Dans le tableau suivant, vous trouverez les données cinétiques expérimentales, indiquant la vitesse initiale de la réaction (1) en fonction des concentrations initiales des réactifs.

Vitesse initiale $\times 10^{-5}$	$[H_3AsO_4]$	$[H_3O^+]$	$[I^-]$
mol.L ⁻¹ .s ⁻¹	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹
3,7	10^{-3}	10^{-2}	0,10
7,4	10^{-3}	10^{-2}	0,20
7,4	2×10^{-3}	10^{-2}	0,10
3,7	2×10^{-3}	5×10^{-3}	0,20

Q11) Écrire la loi de vitesse correspondante à cette réaction.

- En utilisant les données expérimentales, déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif :

Q12) I^- Q13) H_3O^+ Q14) H_3AsO_4

Q15) Quel est l'ordre global de la réaction ?

Problème III : thermodynamique

Dans ce problème les gaz sont supposés parfaits et les mélanges liquides sont supposés idéaux.

$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$: Enthalpie standard de vaporisation considérée comme indépendante de la température.

Partie A : Étude du corps pur A :

Considérons un système fermé composé d'un corps pur désigné par "A", présent simultanément sous les deux phases liquide et vapeur.

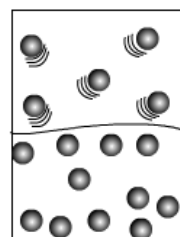
Q16) Donner la relation de définition du potentiel chimique du corps pur « A » dans la phase liquide.

Q17) Donner l'expression du potentiel chimique d'un corps pur liquide en fonction de l'enthalpie molaire et l'entropie molaire de ce même corps dans la même phase.

À T et sous une pression p

vapeur

liquide



● A

Q18-Q19) Donner l'expression du potentiel chimique du corps pur « A » :

- Dans la phase liquide, en négligeant le terme en $V_m^{*,liq}$:

- Dans la phase vapeur :

Q20) Quelle relation doivent vérifier les potentiels chimiques de « A » à l'équilibre ?

•

Q21) Dédurre des questions précédentes l'expression de la pression d'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur d'un corps pur.

Q22) Qu'appelle-t-on cette pression ?

Partie B : propriétés colligatives

À une certaine quantité de A pur liquide, on ajoute une petite quantité de B pur liquide, non volatil, sous une pression constante : $p = 1$ bar. Lorsque l'équilibre est atteint, la phase vapeur ne contient que A pur en présence de la solution.

Q23) Donner l'expression du potentiel chimique de A dans la phase liquide, après l'ajout du soluté B, si les propriétés sont rapportées à l'état standard :

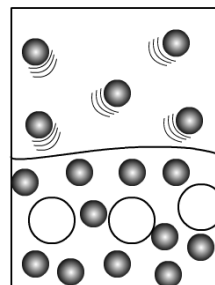
Q24) Quelle relation doivent vérifier les potentiels chimiques de A à l'équilibre ?

Q25) Montrer en se basant sur les questions précédentes, que le logarithme népérien de la fraction molaire de A dans la phase liquide s'écrit en fonction de l'enthalpie libre molaire standard de vaporisation de A sous la forme :

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{vap} G_m^\ominus}{R \times T}$$

vapeur

liquide



Q26) Montrer que l'expression du logarithme népérien de la fraction molaire de « A » dans la phase liquide s'écrit en fonction de l'enthalpie molaire standard de vaporisation de « A » sous la forme :

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \left(\frac{1}{T_{\text{vap}}} - \frac{1}{T_{\text{vap}}^\ominus} \right)$$

Q27) Écrire l'expression de la fraction molaire du soluté B « x_B », en admettant que la solution obéit aux lois des solutions diluées.

--

Q28) Dédire l'expression de la fraction molaire du soluté B « x_B » en fonction de $\Delta T_{\text{vap}} = T_{\text{vap}} - T_{\text{vap}}^{\ominus}$, $\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}$ et $T_{\text{vap}}^{\ominus}$.

--	--

Q29) Monter que la constante ébullioscopique K_b du solvant « A » peut s'exprimer en fonction de la molalité du soluté « B » $\mathfrak{M}_B$ sous la forme : $K_b = \frac{\Delta T_{\text{vap}}}{\mathfrak{M}_B}$

--	--

Problème IV : équilibres chimiques

Considérons le couple $Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{6(aq)}^-$ dont la concentration de $Sb(OH)_{6(aq)}^-$ à l'équilibre est donnée par :

$$\log_{10} \left(\left[Sb(OH)_{6(aq)}^- \right] \right) = pH - 4,15 \text{ à } 298 \text{ K.}$$

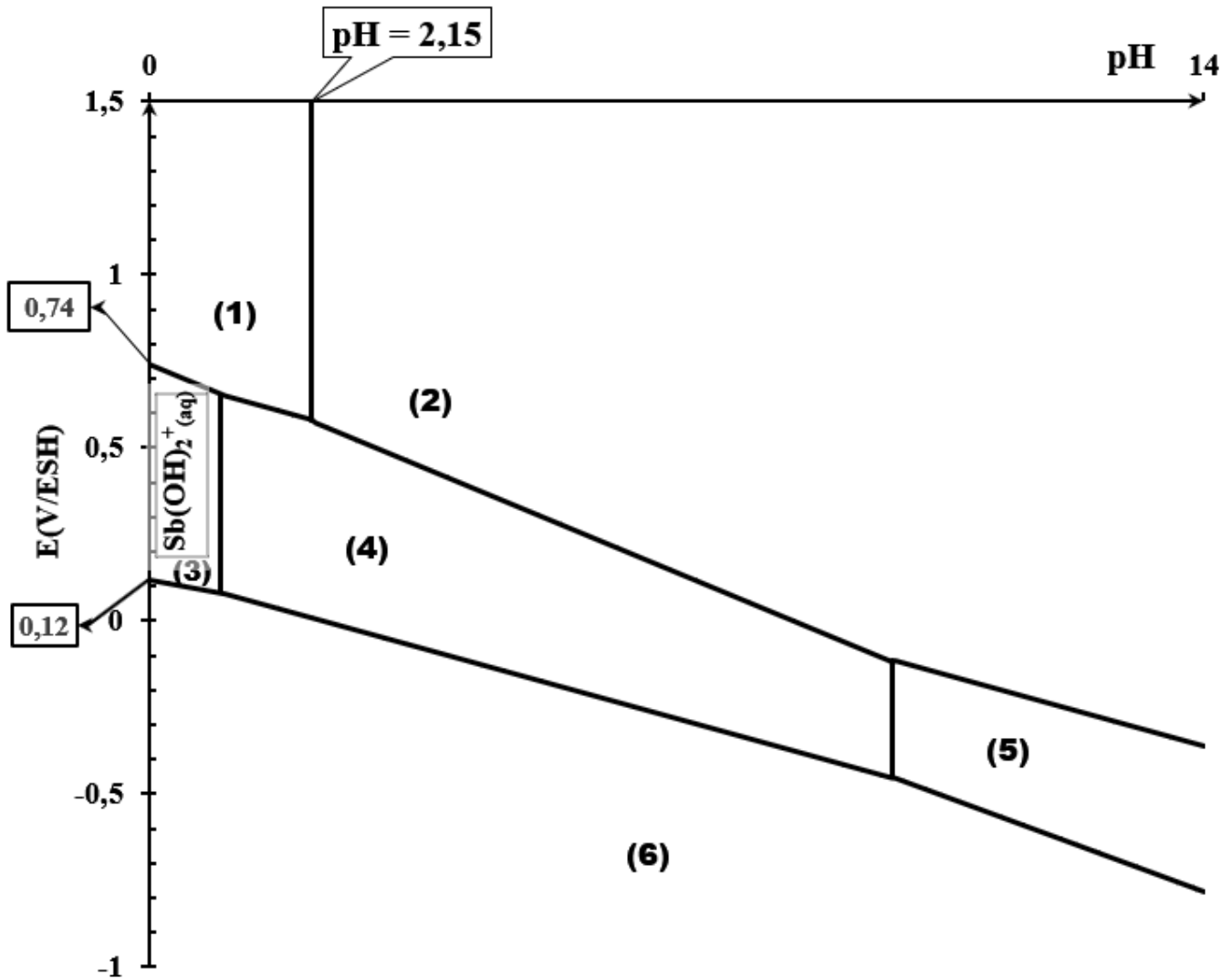
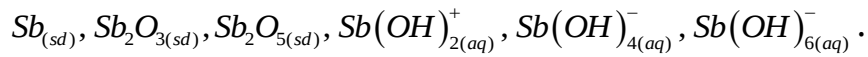
Q30) Écrire l'équation de la réaction associée à ce couple.

Q31) S'agit-il d'une réaction d'oxydo-réduction ? Justifier la réponse.

Q32) Montrer qu'à 298 K, la constante d'équilibre associée à cette réaction vaut $10^{-8,3}$.

Problème V : diagramme E-pH

Le diagramme potentiel-pH de l'antimoine a été tracé à 298K, pour une concentration de tracé notée C_{tra} , en ne considérant que les entités suivantes :



Q33-Q38) Donner le nombre (degré) d'oxydation de l'atome d'antimoine dans chacune des entités sus indiquées.

Entité	n.o (Sb)	Entité	n.o (Sb)
$\underline{Sb}_{(sd)}$		$\underline{Sb}(OH)_{2(aq)}^+$	
$\underline{Sb}_2O_{3(sd)}$		$\underline{Sb}(OH)_{4(aq)}^-$	
$\underline{Sb}_2O_{5(sd)}$		$\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$	

- Nous souhaitons attribuer à chacun des domaines numérotés de (1) à (6) l'entité correspondante.

Q39) Pour chacun des degrés d'oxydation, classer les entités en fonction du pH (classement horizontal). Justifier à chaque fois la réponse.

--

Q40-Q41) Attribuer les entités à chacun des domaines.

Domaine (1)	Domaine (2)	
Domaine (3)	Domaine (4)	Domaine (5)
$Sb(OH)_{2(aq)}^+$		
Domaine (6)		

Q42) Déterminer la concentration C_{tra} utilisée pour tracer le diagramme de la **page 10**.

--

Q43-Q44) Déterminer la (les) valeur(s) de(s) pH limitant la (les) frontière(s) verticale(s).

--	--

● **Q45)** Montrer que l'expression de la frontière séparant les domaines (1) et (3) s'écrit en fonction du potentiel standard rédox du couple mis en jeux et du pH.

--

Q46) À l'aide du diagramme E-pH de la **page 10**, estimer la valeur du potentiel standard rédox du couple (1)/(3) de la question précédente.

--

FIN DE L'ÉPREUVE

CONSIGNES

- Cette épreuve comporte 12 pages
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- Ne joindre aucun brouillon.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.**

Concours Biologie et Géologie Chimie inorganique

Cette épreuve comporte **46 questions** réparties sur **cinq problèmes** différents.
Les questions regroupées dans chaque problème contiennent plusieurs parties à noter.
Par exemple, la question Q4-Q5 de la page 3 sera divisée en deux parties Q4 et Q5.
Nous vous souhaitons bonne chance et espérons que vous pourrez faire ressortir le meilleur de vous-même dans cette épreuve.

Notations et données numériques**États des constituants physicochimiques :**

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^φ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase φ .
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : $\text{Sb} = 122$; $\text{As} = 75$.
- Points de fusions ($^\circ\text{C}$) : $\text{As} = 810,00$; $\text{Sb} = 630,76$.
- Numéro atomique Z : $F = 9$.

À 298 K,

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\text{Sb}_2\text{O}_{5(\text{sd})} / \text{Sb}(\text{OH})_{6(\text{aq})}^-$: $2 \times \text{pH} = 8,3 + 2 \times \log_{10} \left(\left[\text{Sb}(\text{OH})_{6(\text{aq})}^- \right] \right)$
- $\text{Sb}(\text{OH})_{2(\text{aq})}^+ / \text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{sd})}$: $\text{p}K_2^\ominus = -2,1$
- $\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{sd})} / \text{Sb}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^-$: $\text{p}K_3^\ominus = 23,7$
- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \ln(10) \simeq 0,06 \text{ V}$

Problème I : atomistique-liaison chimique

Dans le tableau périodique des éléments chimiques, l'antimoine « Sb » appartient à la même colonne de l'azote ${}^7\text{N}$.

Q1) Déterminer la position (ligne et colonne) de l'antimoine dans la classification périodique des éléments chimiques.

La structure électronique de l'atome d'azote est : ${}^7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$.

L'azote appartient à 2^{ème} ligne et à la 15^{ème} colonne.

Puisque Sb appartient à la même famille que l'azote → 15^{ème} colonne.

De la figure ci-contre → Sb appartient à 5^{ème} ligne

Sb appartient à la 5^{ème} ligne et 15^{ème} colonne.

N
P
As
Sb
Bi

Q)

Q2) Écrire la configuration électronique de l'antimoine dans son état fondamental.

Le numéro atomique de Sb : $Z = 2 + 8 + 18 + 18 = 51$

${}_{51}\text{Sb} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$

${}_{51}\text{Sb} : [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$

Ou bien

Puisque Sb appartient à la même famille que l'azote, il appartient à la 15^{ème} colonne et il présente la même couche de valence : $5s^2 5p^3$

${}_{51}\text{Sb} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$

Q3) Dédurre le schéma de sa couche de valence en utilisant les électrons dans les cases quantiques.

La couche de valence est : $5s 5p$

D'après la règle de Hund, le remplissage des sous-couches $5s 5p$ est le suivant :

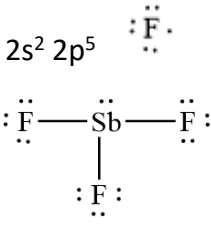
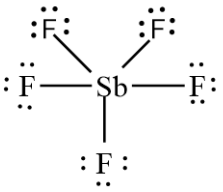
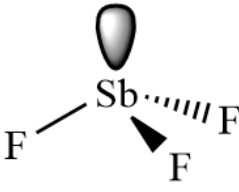
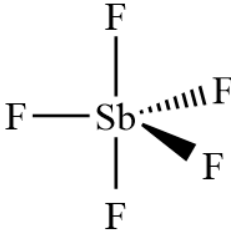


Q4-Q5) Préciser les nombres quantiques associés aux orbitales de valence.

Les nombres quantiques associés aux orbitales de valence de l'antimoine sont :

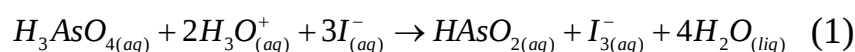
- Pour l'orbitale $5s$: $n = 5$, $\ell = 0$, m_ℓ peut prendre la valeur 0.
- Pour les orbitales $5p$: $n = 5$, $\ell = 1$, m_ℓ peut prendre les valeurs -1, 0, ou +1.

- Pour chacune des molécules suivantes :

	SbF₃	SbF₅
Q6-Q7) Donner le schéma de Lewis	$9F: 1s^2 2s^2 2p^5$ 	
Q8) Déduire la notation (la formule) de Gillespie (type V.S.E.P.R.)	AX₃E₁	AX₅E₀
Q9) La figure de répulsion	Tétraèdre	Bipyramide trigonale
Q10) Représenter la géométrie spatiale selon la méthode VSEPR.		

Problème II : cinétique chimique

Considérons à 298 K, l'équation-bilan de la réaction chimique suivante :



Dans le tableau suivant, vous trouverez les données cinétiques expérimentales, indiquant la vitesse initiale de la réaction (1) en fonction des concentrations initiales des réactifs.

Vitesse initiale $\times 10^{-5}$	$[H_3AsO_4]$	$[H_3O^+]$	$[I^-]$
mol.L ⁻¹ .s ⁻¹	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹
3,7	10^{-3}	10^{-2}	0,10
7,4	10^{-3}	10^{-2}	0,20
7,4	2×10^{-3}	10^{-2}	0,10
3,7	2×10^{-3}	5×10^{-3}	0,20

Q11) Écrire la loi de vitesse correspondante à cette réaction.

La vitesse v s'exprime en fonction des concentrations des réactifs par une relation de la forme :

$$v = k \times [H_3AsO_4]^{m_{H_3AsO_4}} \times [H_3O^+]^{m_{H_3O^+}} \times [I^-]^{m_{I^-}}$$

k étant la constante de vitesse de la réaction.

$m_{H_3AsO_4}$, $m_{H_3O^+}$ et m_{I^-} les ordres partiels par rapport aux réactifs H_3AsO_4 , H_3O^+ et I^- respectivement.

- En utilisant les données expérimentales, déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport au réactif :

Q12) I⁻

$$v_1 = k \times (10^{-3})^{m_{H_3AsO_4}} \times (10^{-2})^{m_{H_3O^+}} \times (0,10)^{m_{I^-}}$$

$$v_2 = k \times (10^{-3})^{m_{H_3AsO_4}} \times (10^{-2})^{m_{H_3O^+}} \times (0,20)^{m_{I^-}}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{(0,10)^{m_{I^-}}}{(0,20)^{m_{I^-}}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{m_{I^-}} = \frac{3,7}{7,4} \approx 0,5 = 0,5 \Rightarrow m_{I^-} = 1$$

Q13) H₃O⁺

$$v_3 = k \times (2 \times 10^{-3})^{m_{H_3AsO_4}} \times (10^{-2})^{m_{H_3O^+}} \times (0,10)^1$$

$$\frac{v_4}{v_3} = \frac{k \times (2 \times 10^{-3})^{m_{H_3AsO_4}} \times (5 \times 10^{-3})^{m_{H_3O^+}} \times (0,20)}{k \times (2 \times 10^{-3})^{m_{H_3AsO_4}} \times (10^{-2})^{m_{H_3O^+}} \times (0,10)} = (0,5)^{m_{H_3O^+}} \times 2 = \frac{3,7}{7,4} = 0,5 \Rightarrow m_{H_3O^+} = 2$$

Q14) H₃AsO₄

$$v_3 = k \times (2 \times 10^{-3})^{m_{H_3AsO_4}} \times (10^{-2})^{m_{H_3O^+}} \times (0,10)^1$$

$$\frac{v_3}{v_1} = \frac{k \times (2 \times 10^{-3})^{m_{H_3AsO_4}} \times (10^{-2})^{m_{H_3O^+}} \times (0,10)^1}{k \times (10^{-3})^{m_{H_3AsO_4}} \times (10^{-2})^{m_{H_3O^+}} \times (0,10)^1} = 2^{m_{H_3AsO_4}} = \frac{7,4}{3,7} = 2 \Rightarrow m_{H_3AsO_4} = 1$$

Q15) Quel est l'ordre global de la réaction ?

$$\text{L'ordre globale de la réaction} = m_{H_3AsO_4} + m_{H_3O^+} + m_{I^-} = 4$$

Problème III : thermodynamique

Dans ce problème les gaz sont supposés parfaits et les mélanges liquides sont supposés idéaux.

$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$: Enthalpie standard de vaporisation considérée comme indépendante de la température.

Partie A : Étude du corps pur A :

Considérons un système fermé composé d'un corps pur désigné par "A", présent simultanément sous les deux phases liquide et vapeur.

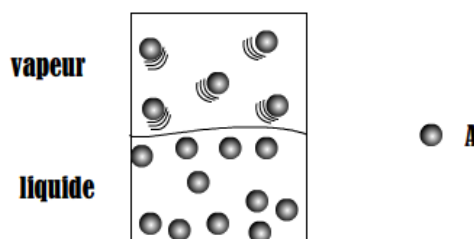
Q16) Donner la relation de définition du potentiel chimique du corps pur « A » dans la phase liquide.

$$\mu^{*,\text{liq}} = G_m^{*,\text{liq}} = \frac{G^{*,\text{liq}}}{n^{\text{liq}}}$$

Q17) Donner l'expression du potentiel chimique d'un corps pur liquide en fonction de l'enthalpie molaire et l'entropie molaire de ce même corps dans la même phase.

$$\mu^{*,\text{liq}} = H_m^{*,\text{liq}} - T \times S_m^{*,\text{liq}}$$

À T et sous une pression p



Q18-Q19) Donner l'expression du potentiel chimique du corps pur « A » :

- Dans la phase liquide, en négligeant le terme en $V_m^{*,liq}$:

$$\mu^{*,liq} = \mu^{\ominus,liq}(T) + V_m^{*,liq} \times (p - p^{\ominus})$$

$$\mu^{*,liq} \approx \mu_T^{\ominus,liq}$$

- Dans la phase vapeur :

$$\mu^{*,vap} = \mu^{\ominus,vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$$

Q20) Quelle relation doivent vérifier les potentiels chimiques de « A » à l'équilibre ?

$$\mu^{*,liq} = \mu^{*,vap}$$

Q21) Dédurre des questions précédentes l'expression de la pression d'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur d'un corps pur.

$$\mu^{\ominus,liq}(T) = \mu^{\ominus,vap}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$$

$$p = p^{\ominus} \times \exp\left(\frac{\mu^{\ominus,liq}(T) - \mu^{\ominus,vap}(T)}{R \times T}\right) = p^{\sigma}(T)$$

Q22) Qu'appelle-t-on cette pression ?

Pression de vapeur saturante

Partie B : propriétés colligatives

À une certaine quantité de A pur liquide, on ajoute une petite quantité de B pur liquide, non volatil, sous une pression constante : $p = 1$ bar. Lorsque l'équilibre est atteint, la phase vapeur ne contient que A pur en présence de la solution.

Q23) Donner l'expression du potentiel chimique de A dans la phase liquide, après l'ajout du soluté B, si les propriétés sont rapportées à l'état standard :

$$\mu_A^{liq} \approx \mu_A^{\ominus,liq}(T) + R \times T \times \ln(x_A)$$

Q24) Quelle relation doivent vérifier les potentiels chimiques de A à l'équilibre ?

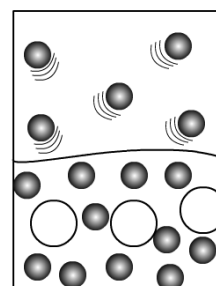
À l'équilibre liquide/vapeur, on a l'égalité des potentiels chimiques du solvant A dans chaque phase : $\mu_A^{liq} = \mu_A^{*,vap}$, car dans la phase vapeur le A est pur

Q25) Montrer en se basant sur les questions précédentes, que le logarithme népérien de la fraction molaire de A dans la phase liquide s'écrit en fonction de l'enthalpie libre molaire standard de vaporisation de A sous la forme :

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{vap} G_m^{\ominus}}{R \times T}$$

vapeur

liquide



La phase vapeur en équilibre avec la phase liquide est constituée par « A » pur,

$$\text{À l'équilibre, } \mu_A^{\ominus, \text{liq}}(T) + R \times T \times \ln(x_A) = \mu^{\ominus, \text{vap}}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$$

$$P = 1 \text{ bar, } \mu_A^{\ominus, \text{liq}}(T) + R \times T \times \ln(x_A) = \mu_A^{\ominus, \text{vap}}(T)$$

$$\ln(x_A) = \frac{\mu_A^{\ominus, \text{vap}}(T) - \mu_A^{\ominus, \text{liq}}(T)}{R \times T}$$

$$\text{De la question Q17) partie A) } \Rightarrow \ln(x_A) = \frac{(H_m^{\ominus, \text{vap}} - T \times S_m^{\ominus, \text{vap}}) - (H_m^{\ominus, \text{liq}} - T \times S_m^{\ominus, \text{liq}})}{R \times T}$$

$$\ln(x_A) = \frac{(H_m^{\ominus, \text{vap}} - H_m^{\ominus, \text{liq}}) - T \times (S_m^{\ominus, \text{vap}} - S_m^{\ominus, \text{liq}})}{R \times T}$$

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus} - T \times \Delta_{\text{vap}} S_m^{\ominus}}{R \times T} = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} G_m^{\ominus}}{R \times T} \right)$$

Q26) Montrer que l'expression du logarithme népérien de la fraction molaire de « A » dans la phase liquide s'écrit en fonction de l'enthalpie molaire standard de vaporisation de « A » sous la forme :

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R} \times \left(\frac{1}{T_{\text{vap}}} - \frac{1}{T^{\ominus}} \right)$$

$$A_{(\text{sol})} = A_{(\text{g})} \quad \text{À l'équilibre, } K^{\ominus} = \left(\frac{p}{x_A \times p^{\ominus}} \right)$$

$$\text{Loi de Van't Hoff : } \frac{d \ln(K^{\ominus})}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R \times T^2}$$

$$\frac{d \ln\left(\frac{p}{x_A \times p^{\ominus}}\right)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R \times T^2}$$

$$P = 1 \text{ bar, } \frac{d \left[\ln\left(\frac{1}{x_A}\right) \right]}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \Rightarrow -\frac{d[\ln(x_A)]}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \Rightarrow \frac{d[\ln(x_A)]}{dT} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R \times T^2}$$

Ou bien

$$\frac{d[\ln(x_A)]}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} G_m^{\ominus} / T}{R} \right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \quad \text{Relation de Gibbs Helmholtz}$$

$$\int_0^{\ln(x_A)} d[\ln(x_A)] = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R} \times \int_{T_{\text{vap}}}^T \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \ln(x_A) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R} \times \left(\frac{1}{T_{\text{vap}}} - \frac{1}{T^{\ominus}} \right)$$

Q27) Écrire l'expression de la fraction molaire du soluté B « x_B », en admettant que la solution obéit aux lois des solutions diluées.

$$x_B \rightarrow 0 \text{ et } x_A \rightarrow 1$$

$$\ln(x_A) = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$$

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \left(\frac{1}{T_{\text{vap}}^\ominus} - \frac{1}{T_{\text{vap}}} \right)$$

Q28) Dédure l'expression de la fraction molaire du soluté B « x_B » en fonction de $\Delta T_{\text{vap}} = T_{\text{vap}} - T_{\text{vap}}^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ et $T_{\text{vap}}^\ominus$.

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \left(\frac{T_{\text{vap}} - T_{\text{vap}}^\ominus}{T_{\text{vap}}^\ominus \times T_{\text{vap}}} \right)$$

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \left(\frac{\Delta T_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}^\ominus \times T_{\text{vap}}} \right)$$

$$T_{\text{vap}} \approx T_{\text{vap}}^\ominus$$

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \left(\frac{\Delta T_{\text{vap}}}{(T_{\text{vap}}^\ominus)^2} \right)$$

Q29) Monter que la constante ébullioscopique K_b du solvant « A » peut s'exprimer en fonction de la molalité du soluté « B » $\mathfrak{M}_B$ sous la forme : $K_b = \frac{\Delta T_{\text{vap}}}{\mathfrak{M}_B}$

De la question précédente,

$$\Delta T_{\text{vap}} = \left(\frac{R \times (T_{\text{vap}}^\ominus)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus} \right) \times x_B$$

$$x_B = \frac{n_B^L}{n_B^L + n_A^L}$$

A solvant et B soluté : $n_A^L \gg n_B^L$

$$x_B \approx \frac{n_B^L}{n_A^L} = \frac{n_B^L}{m_A^L} \times M_A = \mathfrak{M}_B \times \frac{M_A}{1000}$$

$$\Delta T_{\text{vap}} = \left(\frac{R \times (T_{\text{vap}}^\ominus)^2}{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus} \times \frac{M_A}{1000} \right) \times \mathfrak{M}_B$$

$$\Delta T_{\text{vap}} = K_b \times \mathfrak{M}_B$$

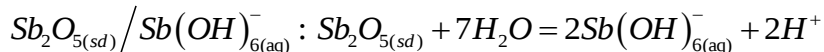
$$\rightarrow K_b = \frac{\Delta T_{\text{vap}}}{\mathfrak{M}_B}$$

Problème IV : équilibres chimiques

Considérons le couple $Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{6(aq)}^-$ dont la concentration de $Sb(OH)_{6(aq)}^-$ à l'équilibre est donnée par :

$$\log_{10} \left(\left[Sb(OH)_{6(aq)}^- \right] \right) = pH - 4,15 \text{ à } 298 \text{ K.}$$

Q30) Écrire l'équation de la réaction associée à ce couple.



Q31) S'agit-il d'une réaction d'oxydo-réduction ? Justifier la réponse.

Non,

Car aucun élément ne change de degré d'oxydation.

Il s'agit d'une réaction d'échange de protons → couple (acide/base).

Q32) Montrer qu'à 298 K, la constante d'équilibre associée à cette réaction vaut $10^{-8,3}$.

La constante d'équilibre s'écrit en omettant $C^\ominus$:

$$K_1^\ominus = [H^+]^2 \times [Sb(OH)_{6(aq)}^-]^2$$

$$-\log_{10}(K_1^\ominus) = -\log_{10}([H^+]^2) - \log_{10}([Sb(OH)_{6(aq)}^-]^2)$$

$$pK_1^\ominus = 2 \times pH - 2 \times \log_{10}([Sb(OH)_{6(aq)}^-])$$

$$\text{Il vient alors, } \log_{10}([Sb(OH)_{6(aq)}^-]) = pH - \frac{pK_1^\ominus}{2}$$

Par identification % à l'expression :

$$\text{À } 298 \text{ K, } \log_{10}([Sb(OH)_{6(aq)}^-]) = pH - 4,15$$

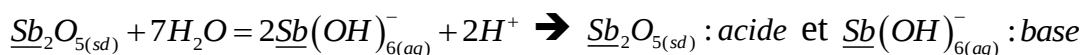
$$\frac{pK_1^\ominus}{2} = 4,15$$

$$pK_1^\ominus = 8,3 \rightarrow K_1^\ominus = 10^{-8,3}$$

- Nous souhaitons attribuer à chacun des domaines numérotés de (1) à (6), l'entité correspondante.

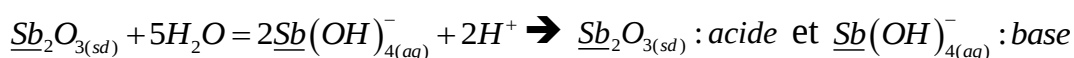
Q39) Pour chacun des degrés d'oxydation, classer les entités en fonction du pH (classement horizontal). Justifier à chaque fois la réponse.

- Le nombre d'oxydation de Sb dans les entités $\underline{Sb}_2O_{5(sd)}$ et $\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$ est le même :



v	$\underline{Sb}_2O_{5(sd)}$	$\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$
----------	-----------------------------	--------------------------------

- Le nombre d'oxydation de Sb dans les entités $\underline{Sb}_2O_{3(sd)}$ et $\underline{Sb}(OH)_{4(aq)}^-$ est le même :



III	$\underline{Sb}(OH)_{2(aq)}^+$	$\underline{Sb}_2O_{3(sd)}$	$\underline{Sb}(OH)_{4(aq)}^-$
------------	--------------------------------	-----------------------------	--------------------------------

Q40-Q41) Attribuer les entités à chacun des domaines.

Domaine (1)	Domaine (2)	
$\underline{Sb}_2O_{5(sd)}$	$\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$	
Domaine (3)	Domaine (4)	Domaine (5)
$\underline{Sb}(OH)_{2(aq)}^+$	$\underline{Sb}_2O_{3(sd)}$	$\underline{Sb}(OH)_{4(aq)}^-$
Domaine (6)		
$\underline{Sb}_{(sd)}$		

Q42) Déterminer la concentration C_{tra} utilisée pour tracer le diagramme de la **page 10**.

Du diagramme, la frontière entre $\underline{Sb}_2O_{5(sd)} / \underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$ est située à pH = 2,15

En plus, des données (page 2), ou Problème IV page 9) :

La concentration de $\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^-$ est reliée au pH par la relation :

$$2 \times pH = 8,3 + 2 \times \log_{10} \left(\left[\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^- \right] \right)$$

La convention de frontière : $\left[\underline{Sb}(OH)_{6(aq)}^- \right] = C_{tra}$

$$pH = \frac{8,3}{2} + \log_{10}(C_{tra}) = 2,15 \rightarrow \log_{10}(C_{tra}) = 2,15 - 4,15 = -2$$

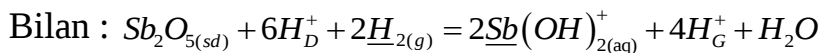
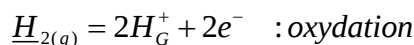
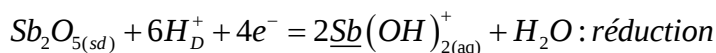
D'où, $C_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Q43-Q44) Déterminer la(les) valeur(s) de(s) pH limitant la (les) frontière(s) verticale(s).

$Sb(OH)_{2(aq)}^+ / Sb_2O_{3(sd)} : pK_2^\ominus = -2,1$ $2Sb(OH)_{2(aq)}^+ = Sb_2O_{3(sd)} + H_2O + 2H^+$ À l'équilibre, $K_2^\ominus = \frac{[H^+]^2}{[Sb(OH)_{2(aq)}^+]^2}$ $-\log_{10}(K_2^\ominus) = -\log_{10}([H^+]^2) + \log_{10}([Sb(OH)_{2(aq)}^+]^2)$ $pK_2^\ominus = 2 \times pH + 2 \times \log_{10}(C_{tra})$ $2 \times pH = pK_2^\ominus - 2 \times \log_{10}(C_{tra})$ $pH = \frac{pK_2^\ominus}{2} - \log_{10}(C_{tra})$ $pH_2 = \frac{-2,1}{2} - \log_{10}(10^{-2}) = 0,95$	$Sb_2O_{3(sd)} / Sb(OH)_{4(aq)}^- : pK_3^\ominus = 23,7$ $Sb_2O_{3(sd)} + 5H_2O = 2Sb(OH)_{4(aq)}^- + 2H^+$ La constante d'équilibre s'écrit en omettant $C^\ominus$: $K_3^\ominus = [H^+]^2 \times [Sb(OH)_{4(aq)}^-]^2$ $-\log_{10}(K_3^\ominus) = -\log_{10}([H^+]^2) - \log_{10}([Sb(OH)_{4(aq)}^-]^2)$ $pK_3^\ominus = 2 \times pH - 2 \times \log_{10}(C_{tra})$ $pH = \frac{pK_3^\ominus}{2} + \log_{10}(C_{tra})$ $pH_3 = \frac{23,7}{2} + \log_{10}(10^{-2}) = 9,85$
--	---

Q45) Montrer que l'expression de la frontière séparant les domaines (1) et (3) s'écrit en fonction du potentiel standard rédox du couple mis en jeux et du pH.

Couple (1) : $Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+$



Le potentiel d'électrode :

$$E(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+) = E^\ominus(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+) + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left(\frac{[H_D^+]^6}{[Sb(OH)_{2(aq)}^+]^2} \right)$$

$$E(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+) = E^\ominus(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+) - 0,03 \times \log_{10}(C_{tra}) - 0,09 \times pH$$

Q46) À l'aide du diagramme E-pH de la **page 10**, estimer la valeur du potentiel standard rédox du couple (1)/(3) de la question précédente.

$$\text{À } pH = 0 \rightarrow 0,74 = E^\ominus(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+) - 0,03 \times \log_{10}(10^{-2})$$

$$E^\ominus(Sb_2O_{5(sd)} / Sb(OH)_{2(aq)}^+) = 0,74 - 0,06 = 0,68 \text{ V}$$

FIN DE L'ÉPREUVE