

Concours Mathématiques et Physique

Epreuve de Chimie

Date : Samedi 7 Juin 2003	Heure : 8 H	Durée : 2 Heures	Nbre pages: 4
Barème: Problème I: 8 points	Problème II: 4 points	Problème III: 8 points	

L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé

Les candidats doivent justifier leurs réponses au moins en quelques lignes.

Problème I

- On connaît les potentiels normaux d'électrodes suivants:

$$E^{\circ}_T\{\text{Al}^{3+}/\text{Al (sd)}\} = -1,66 \text{ Volt}; E^{\circ}_T\{\text{Al(OH)}_4^-/\text{Al (sd)}\} = -1,17 \text{ Volt.}$$

$$E^{\circ}_T\{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})\} = 0,00 \text{ Volt}$$

- A la température ambiante:

- le produit de solubilité de  $\text{Al(OH)}_3$  solide est:  $K_s = 10^{-32,6}$ ;

- le  $pK_a$  du couple acide/base  $\text{Al(OH)}_3(\text{sd})/\text{Al(OH)}_4^-$  est:  $pK_a = 13$ ;

- le produit ionique de l'eau est:  $K_e = 10^{-14}$ .

1) On augmente à volume presque constant le pH d'une solution de nitrate d'aluminium  $\text{Al(NO}_3)_3$   $10^{-2} \text{ M}$  en ajoutant un faible volume d'une solution de soude 1 M.

a) Pour quelle valeur du pH peut se produire une précipitation ?

b) Pour quelle valeur du pH l'entité  $\text{Al(OH)}_4^-$  est-elle prépondérante par rapport à  $\text{Al(OH)}_3(\text{sd})$  ?

c) En déduire les différentes formes prédominantes de l'aluminium (III) en fonction du pH.

2) a) Etablir la relation qui permet de calculer la valeur du potentiel normal rédox du couple  $\text{Al(OH)}_3(\text{sd})/\text{Al}$  à partir de la valeur de  $K_s$  de  $K_e$  et du potentiel normal rédox du couple  $\text{Al}^{3+}/\text{Al (sd)}$ .

b) Déterminer cette valeur.

3) a) Donner les expressions des potentiels d'électrode pour les couples rédox:

$$\alpha) \text{Al}^{3+}/\text{Al (sd)}; \quad \beta) \text{Al(OH)}_3(\text{sd})/\text{Al (sd)}; \quad \gamma) \text{Al(OH)}_4^-/\text{Al (sd)}.$$

b) Calculer leurs valeurs dans le cas où les concentrations molaires de  $\text{Al}^{3+}$  et de  $\text{Al(OH)}_4^-$  sont toutes les deux égales à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

c) Tracer les courbes  $E = f(\text{pH})$  correspondantes dans le plan  $\{E, \text{pH}\}$ .

*On prendra comme échelle 1 cm pour une unité de pH et 1 cm pour 0,2 volt.*

d) Indiquer sur le diagramme  $\{E, \text{pH}\}$  les formes prédominantes pour les diverses régions du plan.

4) Représenter sur ce même diagramme la droite qui donne la variation du potentiel rédox en fonction du pH pour le couple  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$  quand la pression du dihydrogène est égale à 1 atm.

5) a) L'attaque de l'aluminium par les acides avec dégagement de dihydrogène est-elle thermodynamiquement possible à pH égal à 2 ?

b) L'expérience montre qu'un système contenant de l'aluminium et de l'acide chlorhydrique à pH égal à 2 n'évolue pas.

α) De quel type d'équilibre s'agit-il ?

β) Donner l'allure des courbes intensité-potentiels qui permettent d'expliquer pourquoi l'aluminium n'est pas attaqué par les acides à pH égal à 2.

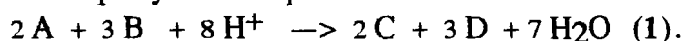
c) L'aluminium peut-il être attaqué par l'eau à pH égal à 12 ? Dans l'affirmative écrire l'équation chimique de la réaction observée.

6) a) Comment peut-on réaliser la protection anodique de l'aluminium ?

b) Quel est l'intérêt de cette protection ?

## Problème II

On considère l'équation chimique symbolisée par



Les entités chimiques A, B, C et D sont neutres ou chargées et la réaction (1) se produit en solution

On étudie cette réaction à pH et à température constants en réalisant une première expérience avec des concentrations initiales de A et de B particulières. Les conditions expérimentales et les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$$[\text{A}]_0 = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{B}]_0 = 80 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{H}^+]_0 = 270 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} .$$

$t / (\text{min})$	0	10	20	30	40	50	60	80
$10^3 [\text{A}] / (\text{mol.L}^{-1})$	1,08	0,85	0,67	0,53	0,42	0,32	0,26	0,16

1) Quelle équation de vitesse peut-on prendre par hypothèse pour la réaction (1) ? On désignera par  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  les ordres partiels par rapport à A, par rapport à B et par rapport à  $\text{H}^+$  respectivement.

2) a) Montrer que dans les conditions de cette première expérience l'équation de vitesse prise par hypothèse peut se mettre sous la forme:  $v_1 = k'_1 [\text{A}]^\alpha$ .

b) Préciser l'expression de la constante cinétique apparente  $k'_1$ .

3) a) Déterminer l'ordre partiel  $\alpha$  par la méthode intégrale utilisant les temps de demi-réaction.

b) En déduire la valeur de  $k'_1$ .

4) L'ordre partiel  $\beta$  par rapport à B est déterminé à partir d'une deuxième expérience où les réactifs A et B sont en proportion stœchiométrique et la concentration en ion hydrogène est maintenue constante et égale à  $0,405 \text{ mol.L}^{-1}$ .

a) Montrer que dans les conditions de cette deuxième expérience l'équation de vitesse prise par hypothèse peut se mettre sous la forme :  $v_2 = k'_2[A]^{\alpha+\beta}$ .

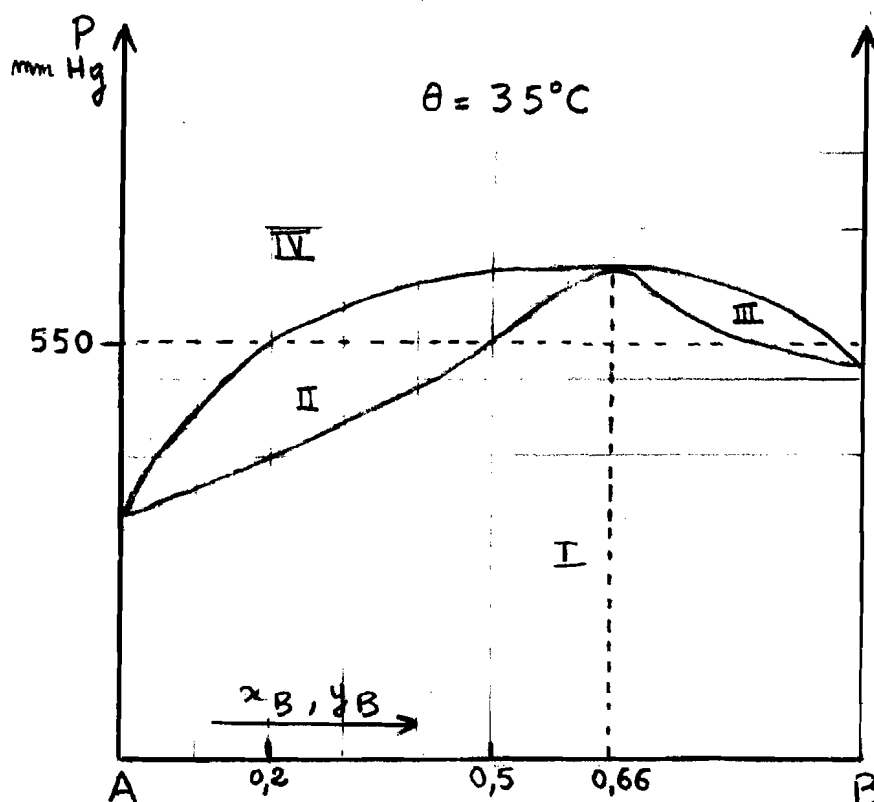
b) Préciser l'expression de la constante cinétique apparente  $k'_2$ .

c) Déterminer l'ordre partiel par rapport aux ions hydrogènes  $\text{H}^+$  sachant que la constante cinétique  $k'_2$  est égale à  $1 \text{ mol}^{-1} \text{ L min}^{-1}$  et l'ordre  $\beta$  par rapport à B est égal à 1.

5) La réaction entre A et B peut-elle être considérée comme une réaction élémentaire ?

### Problème III

Le diagramme binaire isotherme liquide vapeur de la propanone (symbolisée par A) et du sulfure de carbone (symbolisée par B) à la température de  $35^\circ\text{C}$  est représenté par la figure ci-dessous.



La composition est exprimée en fraction molaire du composé B. Soit  $x_B$  la fraction molaire de B dans la phase liquide et soit  $y_B$  la fraction molaire de B dans la phase gaz.

1) Le mélange de propanone et de sulfure de carbone est-il un mélange idéal ?

2) Indiquer la nature des phases dans les domaines I, II, III et IV.

3) a) Comment appelle-t-on le mélange de composition  $x_B = 0,66$  dans ce système ?

b) Citer deux propriétés importantes de ce mélange.

4) a) Tracer en fonction du temps la courbe de compression d'un mélange gazeux de **A** et de **B** dont la fraction molaire en **B** est:  $y_B = 0,2$ . Indiquer sur chaque portion de la courbe la valeur de la variance et la nature des phases en présence.

b) Interpréter les différents changements de pente observés sur la courbe de compression.

5) Un mélange liquide formé de **A** et de **B** commence à bouillir sous la pression de 550 mmHg à la température de 35°C. Déterminer:

a) La fraction molaire du composé **B** ( $x_B$ ) au moment de l'ébullition.

b) La fraction molaire du composé **B** ( $y_B$ ) dans la première bulle de vapeur.

6) Un mélange liquide formé de 7 mol de **A** et de 3 mol de **B** est détendu jusqu'à la pression de 550 mmHg à la température de 35°C.

a) Déterminer les quantités de matière de la phase liquide et de la phase vapeur à cette pression.

b) Déterminer la quantité de matière du composé **B** dans la phase gaz dans le système à l'équilibre sous cette pression.

**FIN.**