

Concours Mathématiques et Physique Corrigé de l'épreuve de Chimie Juin 2003

Problème I

1) a) $\text{pH} > 3,8$ 1,5 point



b) $\text{pH} > \text{pK}_a$ ou $\text{pH} > 13$ 1,5 point

c) $\frac{\text{Al}^{3+}}{3,8} \quad \frac{\text{Al}(\text{OH})_3}{13} \quad \frac{\text{Al}(\text{OH})_4^-}{\text{pH}} \xrightarrow{\hspace{1cm}}$ 1,5 point

2) a) $E^\circ\{\text{Al}(\text{OH})_3(\text{sd})/\text{Al}\} = E^\circ\{\text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{sd})\} + 0,02 \log K_s - 0,06 \log K_e$ 5 points

b) $E^\circ\{\text{Al}(\text{OH})_3(\text{sd})/\text{Al}\} = -1,47 \text{ volt}$ 1 point

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

$\alpha) \text{Al}^{3+}/\text{Al}(\text{sd}): E_\alpha = -1,66 + 0,02 \log[\text{Al}^{3+}]$ 2 points

$\beta) \text{Al}(\text{OH})_3(\text{sd})/\text{Al}(\text{sd}): E_\beta = -1,47 + 0,06 \log[\text{H}^+] = -1,47 - 0,06 \text{ pH}$ 2 points

$\gamma) \text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}(\text{sd}): E_\gamma = -1,17 + 0,02 \log[\text{H}^+]^4[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$
 $E_\gamma = -1,21 - 0,08 \text{ pH} + 0,02 \log[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ 2 points

b) $E_\alpha = -1,70 \text{ volt}$ 0,5 point

$E_\beta = -1,47 - 0,06 \text{ pH}$ 0,5 point

$E_\gamma = -1,21 - 0,08 \text{ pH}$ 0,5 point

c) Voir figure ci-jointe..... 6 points

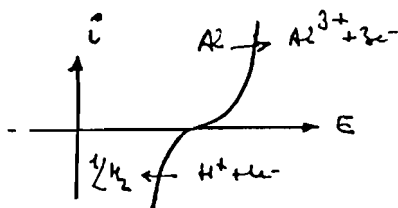
d) Voir figure ci-jointe..... 1 point

4) $E\{\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})\} = -0,06 \text{ pH}$ 1 point

5) a) $\text{Al}(\text{sd}) + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$. La fém de la pile correspondant à cette équation chimique est $E = E\{\text{H}^+/\text{H}_2\} - E\{\text{Al}^{3+}/\text{Al}\}$. A pH égal à 2 E est positive et A est positive. La réaction directe est possible spontanément et l'attaque de l'aluminium par les acides est thermodynamiquement possible à ce pH..... 4 points

b) $\alpha)$ Equilibre métastable..... 2 points

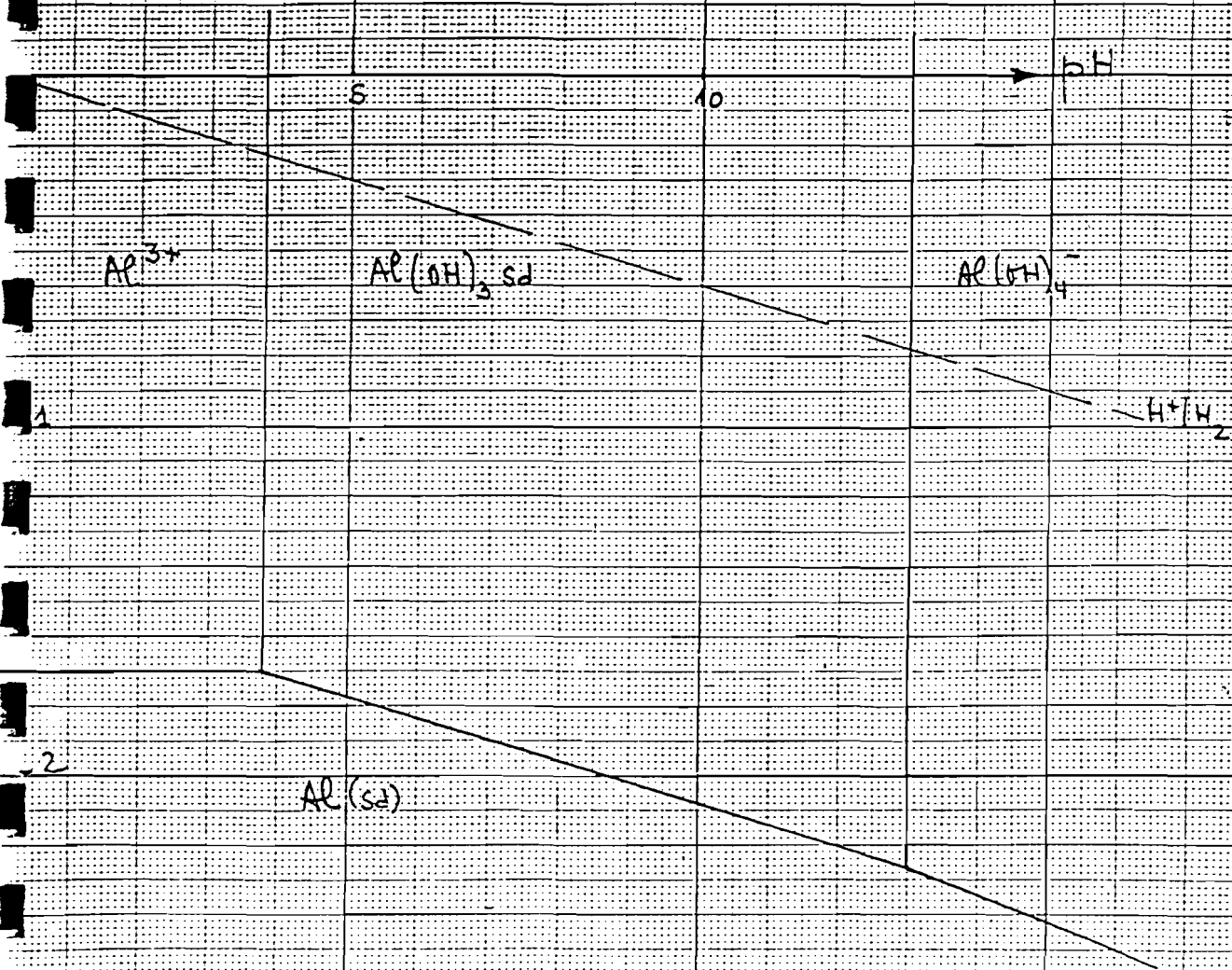
$\beta)$ 2 points



c) $\text{Al}(\text{sd}) + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$.

$E = E\{\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}\} - E\{\text{Al}(\text{OH})_4^-/\text{Al}\} > 0$. L'affinité est positive et la réaction directe est possible spontanément. L'attaque de l'aluminium est thermodynamiquement possible à ce pH.... 2 points

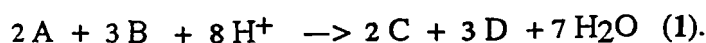
MP Juin 2003



6) a) Il suffit de former $\text{Al}(\text{OH})_3$ en plaçant l'aluminium comme anode dans une cuve d'électrolyse contenant une base comme électrolyte..... **2 points**

b) La couche de $\text{Al}(\text{OH})_3$ inhibe la corrosion de l'aluminium..... **2 points**

Problème II



1) $v = k [\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta [\text{H}^+]^\gamma$

2 points

2) a) $[\text{B}]_0 \gg [\text{A}]_0$: On peut donc considérer la concentration de B comme constante au cours du temps et égale à $[\text{B}]_0$: $[\text{B}] = [\text{B}]_0$

Par ailleurs le pH est constant donc $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{01} = \text{constante}$

D'où:

$$v = k [\text{B}]_0^\beta [\text{H}^+]^\gamma [\text{A}]^\alpha = k'_1 [\text{A}]^\alpha$$

3 points

Les 3 points sont répartis de la manière suivante:

1,5 point pour $[\text{B}]_0 \gg [\text{A}]_0$ etc

1,5 point pour $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_{01} = \text{constante}$..

b) L'expression de k'_1 est $k'_1 = k [\text{B}]_0^\beta [\text{H}^+]_{01}^\gamma$

1 point

3) a) A partir du tableau 1 on a:

pour $[\text{A}]_0 = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ $t_{1/2} = 30 \text{ min}$;

$$[\text{A}]_0 = 0,85 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad t_{1/2} = 40 - 10 = 30 \text{ min} ;$$

$$[\text{A}]_0 = 0,67 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad t_{1/2} = 50 - 20 = 30 \text{ min} ;$$

$$[\text{A}]_0 = 0,53 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad t_{1/2} = 60 - 30 = 30 \text{ min} ;$$

$$[\text{A}]_0 = 0,32 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad t_{1/2} = 80 - 50 = 30 \text{ min} .$$

$t_{1/2}$ ne dépend pas de $[\text{A}]_0$ donc $\alpha = 1$ car $t_{1/2} k'_1 = 0,69$

4 points

Les 4 points sont répartis de la manière suivante:

2 points pour les valeurs de $t_{1/2}$

1 point pour $t_{1/2}$ ne dépend pas de $[\text{A}]_0$

1 point pour α .

b) $k'_1 = 0,69/30 = 0,023 \text{ min}^{-1}$

2 points

4) a) Les réactifs sont en proportion stœchiométrique donc on a chaque instant $[\text{B}] = 3/2[\text{A}]$.

$$v = k [\text{A}]^\alpha (3/2)^\beta [\text{A}]^\beta [\text{H}^+]^\gamma$$

Par ailleurs le pH est constant donc $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0 = \text{constante}$. D'où:

$$v = k [\text{A}]^\alpha (3/2)^\beta [\text{A}]^\beta [\text{H}^+]_{02}^\gamma = k'_2 [\text{A}]^{\alpha+\beta}$$

3 points

Les 3 points sont répartis de la manière suivante:

1,5 point pour $[\text{B}] = 3/2[\text{A}]$ etc

1,5 point pour $[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0 = \text{constante}$..

b) L'expression de k'_2 est $k'_2 = k (3/2)^\beta [\text{H}^+]_{02}^\gamma$

1 point

c) A partir du quotient de k'_1 sur k'_2 on trouve: $\gamma = 2$

2 points

- 5) Non la réaction entre A et B n'est pas élémentaire car les ordres partiels sont différents des coefficients stœchiométriques..... **2 points**

Problème III

- 1) Le mélange de propanone et de sulfure de carbone n'est pas un mélange idéal à cause de la présence de l'azéotrope (ou $P = f(x_B)$ n'est pas une fonction affine..... **4 points**

2) Domaine I: $(A+B)_{\text{gaz}}$

Domaine II: $(A+B)_{\text{gaz}} + (A+B)_{\text{liq}}$

Domaine III: $(A+B)_{\text{gaz}} + (A+B)_{\text{liq}}$

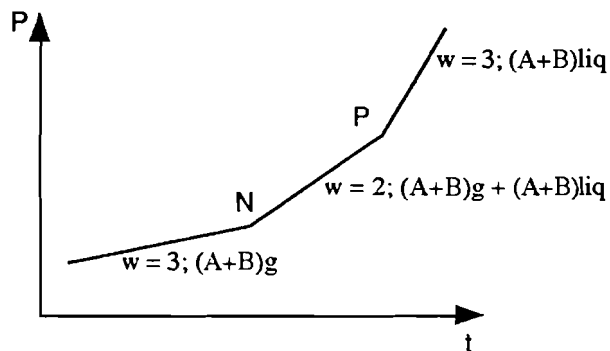
Domaine IV: $(A+B)_{\text{liq}}$ **4 points**

3) a) Mélange azéotrope..... **4 points**

b) - Il bout à une pression constante;

- la composition de la phase vapeur est égale à la composition de la phase liquide... **4 points**

4) a)..... **4 points**



b) MN compression d'un gaz: la quantité de matière de gaz reste constante

N: Apparition de la première goutte de liquide: la quantité de matière de gaz commence à diminuer.

NP compression d'un système contenant une phase liquide et une phase gaz avec diminution de la quantité de matière de gaz

P disparition de la dernière bulle de vapeur

PQ compression d'une phase liquide

2 points

5) a) $x_B = 0,2$ **2 points**

b) $y_B = 0,5$ **4 points**

6)

a) $n_g = 3,33 \text{ mol}; n_l = 6,67$ **6 points**

b) nombre de mol de B = 1,67..... **6 points**