

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 $K_e = 10^{-14}$.
- $\text{Sb}_2\text{O}_{5(\text{sd})} / \text{Sb}(\text{OH})_{6(\text{aq})}^-$: $2 \times \text{pH} = 8,3 + 2 \times \log_{10} \left(\left[\text{Sb}(\text{OH})_6^- \right] \right)$
- $\text{Sb}(\text{OH})_{2(\text{aq})}^+ / \text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{sd})}$: $\text{p}K_2^\ominus = -2,1$
- $\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{sd})} / \text{Sb}(\text{OH})_{4(\text{aq})}^-$: $\text{p}K_3^\ominus = 23,7$
- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \text{Ln}(10) \approx 0,06 \text{ V}$

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.



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

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

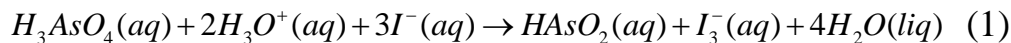
Q4-Q5) Préciser les nombres quantiques associés aux orbitales de valence.

- Pour chacune des molécules suivantes :

| | SbF ₃ | SbF ₅ |
|--|------------------|------------------|
| 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.

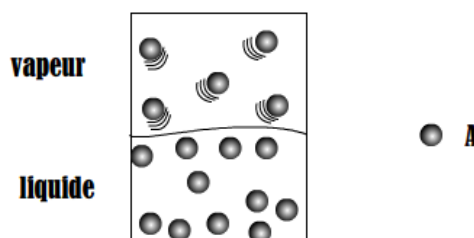
Partie A : Étude du corps pur A :

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



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 ?

•

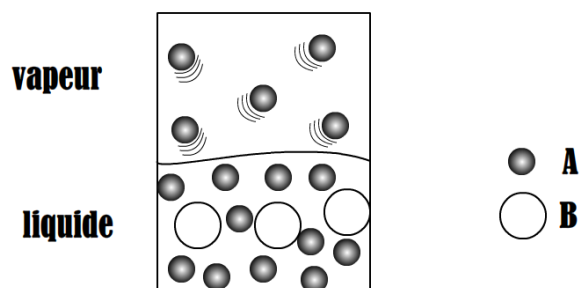
Q21) Dédurre des questions précédentes l'expression de la pression d'équilibre entre la phase liquide et la phase vapeur d'un corps pur.

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 :

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

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 :

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

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_{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 :

$$\log_{10} \left([Sb(OH)_6^-] \right) = pH - 4,15 \text{ à } 298 \text{ K.}$$

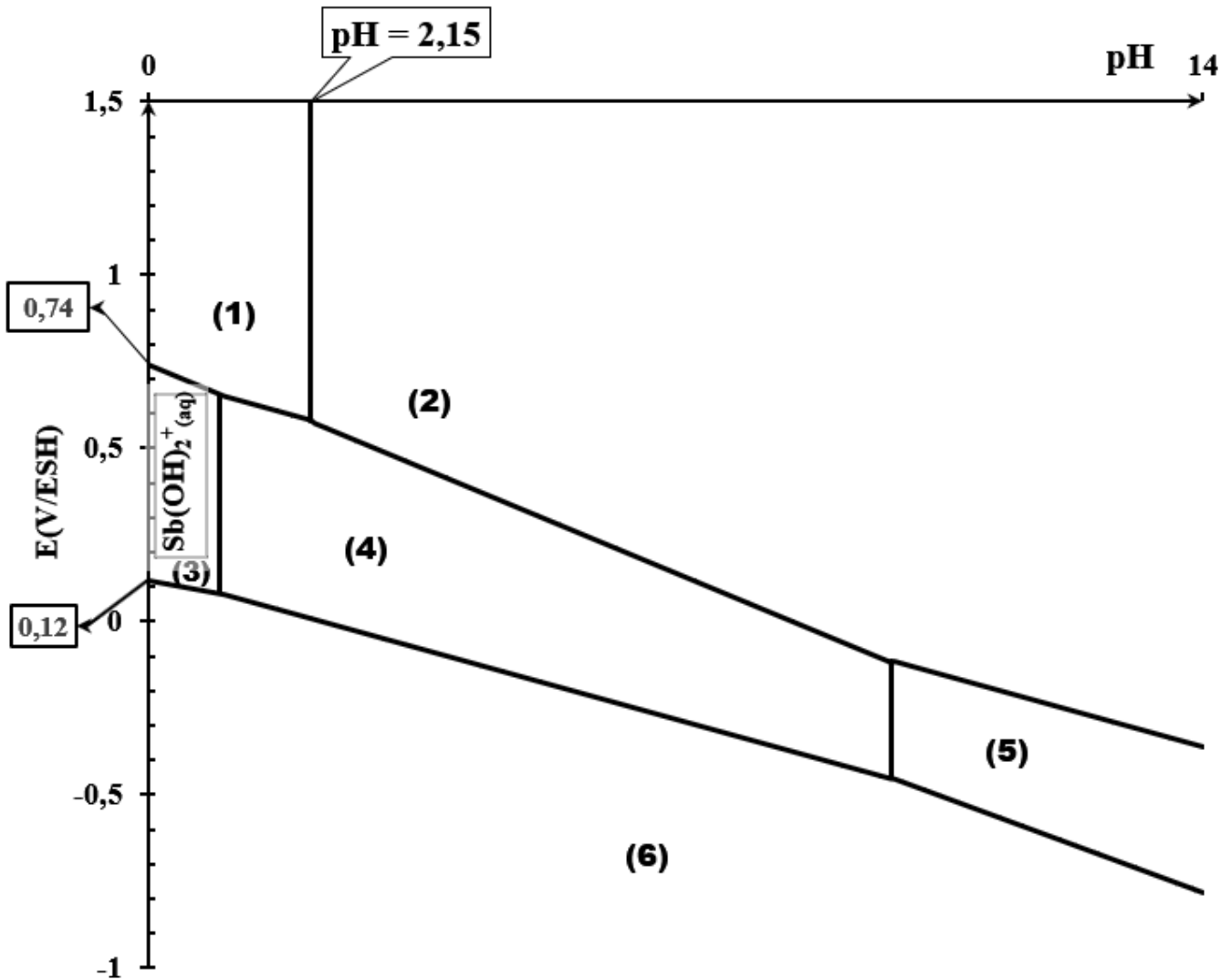
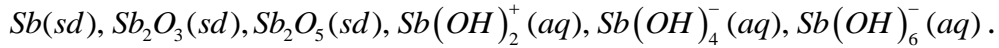
Q30) Écrire l'équation de la réaction associée à ce couple.

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) |
|-----------|----------|--------------|----------|
| Sb | | $Sb(OH)_2^+$ | |
| Sb_2O_3 | | $Sb(OH)_4^-$ | |
| Sb_2O_5 | | $Sb(OH)_6^-$ | |

- 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 jeu 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