



## Concours Technologie

### Correction de l'épreuve de Chimie



### Problème N°1 : Autour de l'élément cobalt : (12 pts).

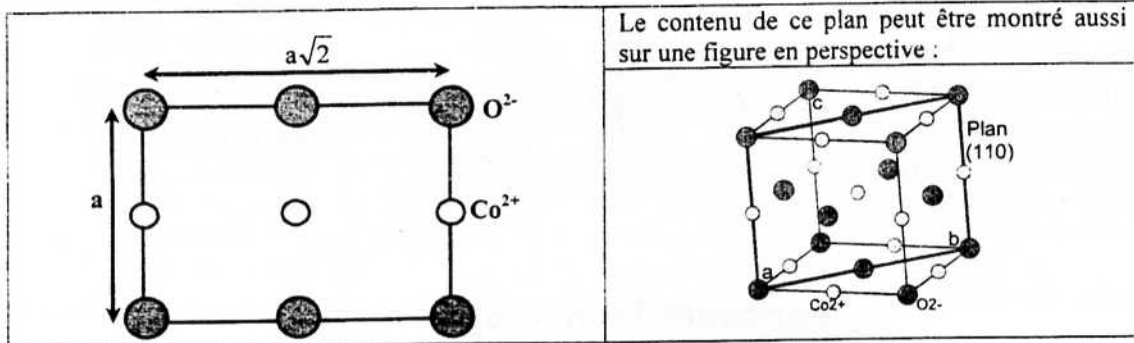
#### Partie I : Éléments d'atomistique : (1,75 pts).

I-1) Configuration électronique de l'atome de cobalt dans son état fondamental : $\text{Co} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7 : [\text{Ar}] 4s^2 3d^7$ .	0,5
I-2) Position du cobalt (ligne, colonne) dans la classification périodique : 4 <sup>ème</sup> ligne, 9 <sup>ème</sup> colonne, bloc d.	0,75
I-3) Configuration électronique des ions dans leur état fondamental : $\text{Co}^{2+} : [\text{Ar}] 4s^0 3d^7 ; \text{Co}^{3+} : [\text{Ar}] 4s^0 3d^6$ .	0,5

#### Partie II : Étude structurale : (3,5 pts).

II-1) Coordonnées réduites des atomes de cobalt dans la maille HC : (0,0,0) et (2/3, 1/3, 1/2) ou (1/3, 2/3, 1/2).	0,5
II-2) $a = 2.R = 2,50 \text{ \AA}$ ; $c = \sqrt{\frac{8}{3}} . a = 2 . \sqrt{\frac{8}{3}} . R = 4,08 \text{ \AA}$ .	0,25 0,5
II-3) La technique expérimentale permettant de mesurer ces paramètres est la diffraction des rayons X.	0,25
II-4) $V = a^2 . c \frac{\sqrt{3}}{2} = 22,10 \text{ \AA}^3$ ; $\rho_{\text{Co}} = \frac{Z . M_{\text{Co}}}{N . V}$ avec $Z = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille élémentaire HC.	0,25
A.N. : $\rho_{\text{Co}} = \frac{2 \times 58,93}{6,023 \cdot 10^{23} \times 22,10 \cdot 10^{-24}} = 8,857 \text{ g.cm}^{-3} = 8,857 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .	0,25

**II-5) Trace des ions sur le 1<sup>er</sup> plan de la famille (110) :**



**0,5**

**II-6) Ce plan contient trois cations de coordonnées réduites : (1, 0, 1/2) ; (1/2, 1/2, 1/2) et (0, 1, 1/2).**

**0,5**

**II-7) Les anions forment un réseau CFC, le réseau anionique n'est pas compact puisque  $4.R_{O^{2-}} = 4 \times 1,40 = 5,60 < a.\sqrt{2} = 6,02 \text{ \AA}$  (les anions ne sont pas tangents selon les diagonales des faces).**

**0,25**

**II-8) Les cations sont tangents aux anions selon l'arête de la maille :**

$$2.(R_{O^{2-}} + R_{Co^{2+}}) = a ; R_{Co^{2+}} = \frac{a}{2} - R_{O^{2-}} = 0,73 \text{ \AA}.$$

**0,25**

**Partie III : Diagramme d'Ellingham du cobalt : (2 pts).**

**III-1)  $\Delta_r G_1^0(T) = -455 + 0,193 \times T$  ;  $\Delta_r H_1^0(T) = -455 \text{ kJ.mol}^{-1} = \frac{1}{2} \Delta_r H^0[\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})]$ .**

**0,25**

Soit :  $\Delta_r H^0[\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})] = -455 \times 2 = -910 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

**III-2) La constante d'équilibre de la réaction (1) est :**

$$K_1^0(T) = \left( \frac{p_{O_2}^{eq}}{p^0} \right)^{-1} = \exp \left[ \frac{-\Delta_r G_1^0(T)}{RT} \right] ; \text{ on déduit : } p_{O_2}^{eq} = p_c = p^0 \exp \left[ \frac{\Delta_r G_1^0(T)}{RT} \right] ;$$

**0,25**

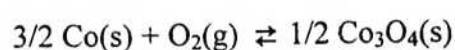
à  $T = 298 \text{ K}$  :  $p_{O_2}^{eq} = p_c = p^0 \exp \left[ \frac{-455 + 0,193 \times 298}{8,32 \times 10^{-3} \times 298} \right] = 2,37 \times 10^{-70} \text{ bar}.$

**0,25**

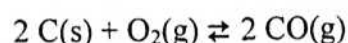
**III-3)  $p_c \ll p_{O_2}^{air} = 0,2 \text{ bar}$  : le cobalt, comme la plupart des métaux, est oxydable par le dioxygène de l'air.**

**0,25**

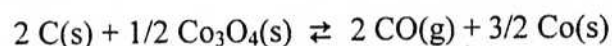
**III-4) Réaction de réduction :**



(1)  $\Delta_r G_1^0(T)$



(2)  $\Delta_r G_2^0(T)$



(3)  $\Delta_r G_3^0(T)$

**0,5**

On a : (3) = (2) - (1).

<p>soit : <math>\Delta_r G_3^0(T) = \Delta_r G_2^0(T) - \Delta_r G_1^0(T)</math>.</p> <p><math>\Delta_r G_3^0(T) = [-221 - 0,179 \times T] - [-455 + 0,193 \times T] = 234 - 0,372 \times T</math>.</p> <p>La réaction de réduction est possible dans les conditions standard si <math>\Delta_r G_3^0(T) \leq 0</math>, soit :</p> <p><math>T \geq 629 \text{ K}</math> ; le domaine de température est : <math>[629 \text{ K} - 1000 \text{ K}]</math>.</p>	0,5
<b>Partie IV : Diagramme potentiel-pH du cobalt : (4,75 pts).</b>	
<p><b>IV-1)</b> Indexation de deux domaines du diagramme :</p> <p>(3) : domaine d'existence de <math>\text{Co(OH)}_2(\text{s})</math> ; (4) : domaine de prédominance de <math>\text{Co}^{3+}</math>.</p>	0,5
<p><b>IV-2a)</b> Potentiel standard du couple <math>\text{Co}^{2+}/\text{Co}(\text{s})</math> :</p> <p>Demi-équation redox : <math>\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})</math>.</p> <p>L'équation de Nernst s'écrit : <math>E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 + 0,03 \log C_{\text{tra.}} = -0,34 \text{ V}</math>.</p> <p><math>E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,34 - 0,03 \log C_{\text{tra.}} = -0,34 + 0,03 \times 2 = -0,28 \text{ V}</math>.</p>	0,5
<p><b>IV-2b)</b> Expression du pH de début de précipitation de l'hydroxyde du cobalt (II) :</p> <p><math>\text{Co(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^-</math>.</p> <p><math>K_s = [\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = C_{\text{tra.}} \left( \frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)^2</math> ; <math>[\text{H}^+] = K_e \left( \frac{C_{\text{tra.}}}{K_s} \right)^{1/2}</math></p> <p>Soit : <math>\text{pH}_{\text{lim}} = \text{p}K_e - \frac{1}{2}(\text{p}K_s + \log C_{\text{tra.}}) = 7,5</math>.</p> <p>Le premier grain de l'hydroxyde du cobalt (II) apparaît à <math>\text{pH}_{\text{lim.}} = 7,5</math>.</p>	0,5
<p><b>IV-2c)</b> <math>E_{\text{Co(OH)}_2/\text{Co}}^0</math> en fonction de <math>E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0</math>, <math>K_e</math> et <math>K_s</math> :</p> <p><math>\text{Co}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})</math> (1) <math>\Delta_r G_1^0 = -2.F.E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0</math></p> <p><math>\text{Co(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{OH}^-</math> (2) <math>\Delta_r G_2^0 = -R.T.\text{Ln}(K_s)</math></p> <p><math>\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-</math> (3) <math>\Delta_r G_3^0 = -R.T.\text{Ln}(K_e)</math></p> <p><math>\text{Co(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}</math> (4) <math>\Delta_r G_4^0 = -2.F.E_{\text{Co(OH)}_2/\text{Co}}^0</math></p> <p>On a : (4) = (1) + (2) - 2 × (3) ;</p> <p>soit : <math>\Delta_r G_4^0 = \Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0 - 2.\Delta_r G_3^0</math>.</p> <p>Il vient : <math>E_{\text{Co(OH)}_2/\text{Co}}^0 = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 + 0,03 \log \left( \frac{K_s}{K_e^2} \right) = 0,11 \text{ V}</math>.</p>	0,5
<p><b>IV-3)</b> Les coordonnées du point M sont <math>M(2/3 ; 1,83)</math> : M est un point de la frontière entre les espèces du couple <math>\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}</math> qui ne dépend pas du pH (<math>\text{Co}^{3+} + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}</math> ; <math>E = E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,83 \text{ V}</math>).</p>	0,25

<p>La droite (MC) est la frontière entre les espèces du couple <math>\text{Co(OH)}_3(\text{s})/\text{Co}^{2+}</math>,</p> <p>Demi-équation redox : <math>\text{Co(OH)}_3(\text{s}) + 3 \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p><math>E_{(\text{MC})} = E_{\text{Co(OH)}_3/\text{Co}^{2+}}^0 - 0,06 \log [\text{Co}^{2+}] - 0,18 \text{ pH} = \text{constante} - 0,18 \text{ pH}</math>.</p> <p>On opère par continuité à <math>\text{pH} = 2/3</math> :</p> <p><math>E_{(\text{MC})} = \text{constante} - 0,18 \times 2/3 = 1,83 \text{ V}</math> ;</p> <p>Constante = <math>1,83 + 0,18 \times 2/3</math> ; Cte = <math>1,95 \text{ V}</math> ; soit : <math>E_{(\text{MC})} = 1,95 - 0,18 \text{ pH}</math>.</p>	0,5
<p><b>IV-4)</b> Les deux droites (AB) et (CD) sont les frontières respectives entre les espèces des couples <math>\text{Co(OH)}_2(\text{s})/\text{Co}(\text{s})</math> et <math>\text{Co(OH)}_3(\text{s})/\text{Co(OH)}_2(\text{s})</math> ;</p> <p>Demi-équations redox : <math>\text{Co(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p><math>\text{Co(OH)}_3(\text{s}) + \text{H}^+ + 1 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co(OH)}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p>L'équation de Nernst s'écrit :</p> <p>Couple <math>\text{Co(OH)}_2(\text{s})/\text{Co}(\text{s})</math> : <math>E_{(\text{AB})} = E_{\text{Co(OH)}_2/\text{Co}}^0 - 0,06 \text{ pH}</math>.</p> <p>Couple <math>\text{Co(OH)}_3(\text{s})/\text{Co(OH)}_2(\text{s})</math> : <math>E_{(\text{CD})} = E_{\text{Co(OH)}_3/\text{Co(OH)}_2}^0 - 0,06 \text{ pH}</math>.</p> <p>Les deux droites frontières ont la même pente et donc sont parallèles.</p>	0,5
<p><b>IV-5)</b></p> <p>♦ Couple <math>\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})</math> : <math>2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})</math>.</p> <p><math>E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})}^0 - 0,03 \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} - 0,06 \text{ pH} = -0,06 \text{ pH}</math>.</p> <p>♦ Couple <math>\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}</math> : <math>\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p><math>E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,06}{4} \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0} - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \text{ pH}</math>.</p>	0,25
<p><b>IV-6)</b> Par superposition du diagramme de l'eau à celui du cobalt, on observe qu'à pH acide le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau est disjoint au domaine du cobalt métallique qui est oxydé en ions <math>\text{Co}^{2+}</math> selon la réaction :</p> <p><math>\text{Co}(\text{s}) + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})</math>.</p> <p>Cette réaction est possible pour <math>\text{pH} \leq \text{pH}_i</math> : abscisse du point d'intersection des droites frontières des couples <math>\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})</math> et <math>\text{Co}^{2+}/\text{Co}(\text{s})</math> :</p> <p>Soit : <math>-0,06 \text{ pH}_i = -0,34</math> ; <math>\text{pH}_i = 5,67</math>.</p>	0,5
<p><b>IV-7)</b> <math>E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} &gt; E_b</math> : les ions <math>\text{Co}^{3+}</math> ne sont pas stables en solution aqueuse et sont réduits par l'eau en ions <math>\text{Co}^{2+}</math>.</p>	0,25

## Problème 2 : Équilibres liquide-vapeur : (8 pts).

### Partie I : Équilibre de vaporisation de l'eau : (2 pts).

I-1) En intégrant l'équation de Clapeyron  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{T \Delta V}$ ,

avec  $\Delta V = V_g - V_{\text{liq}}$ ,  $V_g = \frac{R \cdot T}{p}$  ;

$$\int_{p^0}^p \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \int_{T^0}^T \frac{dT}{T^2} ; \text{ soit : } \ln \frac{p}{p^0} = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right].$$

0,25

$$\ln p = \frac{-42740}{8,32} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right] = \frac{-5137,02}{T} + 13,77.$$

0,25

I-2) La courbe d'ébullition possède deux limites :

♦ La limite inférieure est le point triple T, la limite supérieure est le point critique C.

0,25

♦ Au point T, il y a équilibre de trois phases ; au point C, il s'agit d'une seule phase appelée fluide supercritique.

0,5

I-3) a) La pression de vapeur saturante de l'eau à 298 K est :

$$p = \exp \left[ \frac{-5137,02}{298} + 13,77 \right] = 0,03117 \text{ bar} = 3117 \text{ Pa}.$$

0,25

b) Quantité de matière initiale :  $m_0 = 1,5 \text{ g}$  ;  $n_0 = \frac{1,5}{18} = 0,0833 \text{ mol}$ .

♦ Quantité de matière de la phase gazeuse à l'équilibre :

à la pression  $p = 3117 \text{ Pa}$  correspond un nombre de moles  $n_{\text{vap}}$  tel que :

$$n_{\text{vap}} = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{3117 \times 5 \cdot 10^{-3}}{8,32 \times 298} = 0,0063 \text{ mol} ; m_{\text{vap}} = 0,0063 \times 18 = 0,1134 \text{ g}.$$

0,25

♦ Quantité de matière de la phase liquide à l'équilibre :

il reste  $1,5 - 0,1134 = 1,3866 \text{ g}$  d'eau à l'état liquide, soit  $1,3866 \text{ mL}$  ;

$$n_{\text{liq}} = \frac{1,3866}{18} = 0,077 \text{ mol}.$$

0,25

### Partie II : Diagramme binaire Liquide vapeur A-B : (6 pts).

II-1) Courbe (a) : courbe de rosée ; courbe (b) : courbe d'ébullition.

0,5

II-2) Domaine 1 : phase liquide, domaine 2 : phases liquide + vapeur en équilibre.

0,5

II-3) Le point Z représente le mélange azéotrope.

0,25

<p><b>II-4)</b></p> $w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} = \frac{n_B \cdot M_B}{n_A \cdot M_A + n_B \cdot M_B} = \frac{\frac{n_B \cdot M_B}{n_A + n_B}}{\frac{n_A \cdot M_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B \cdot M_B}{n_A + n_B}} = \frac{x_B \cdot M_B}{(1 - x_B) \cdot M_A + x_B \cdot M_B} = \frac{1}{\left(\frac{1}{x_B} - 1\right) \cdot \frac{M_A}{M_B} + 1}$ <p>A.N. : <math>w_B^z = \frac{0,4 \times 60}{0,4 \times 60 + 0,6 \times 18} = 0,69.</math></p>	<p>0,5</p> <p>0,25</p>
<p><b>II-5)a)</b> La composition initiale de ce mélange est : <math>y_B = \frac{7,2}{7,2 + 2,8} = 0,72</math> ;</p> <p>La liquéfaction commence à une pression <math>p = 27,4</math> mmHg et la composition de la première goutte de liquide est <math>x_B = 0,90</math>.</p>	<p>0,5</p>
<p><b>b)</b> La dernière bulle de vapeur disparaît à <math>p = 32,8</math> mmHg ; la fraction molaire en B dans cette dernière bulle est <math>y_B = 0,52</math>.</p>	<p>0,5</p>
<p><b>II-6)a)</b> Les fractions molaires en B dans les deux phases à la pression <math>p_3 = 28,6</math> mmHg sont : <math>x_B = 0,87</math> et <math>y_B = 0,67</math>.</p>	<p>0,5</p>
<p><b>b)</b> Pour déterminer les quantités en moles de liquide et de gaz en présence, on doit appliquer la règle des segments inverses :</p> $\frac{n_{\text{vap}}}{n_{\text{liq}}} = \frac{0,87 - 0,72}{0,72 - 0,67} = 3$ ; on a aussi : $n_{\text{liq}} + n_{\text{vap}} = 10$ mol, <p>la composition du système est : <math>n_{\text{liq}} = 2,50</math> mol ; <math>n_{\text{vap}} = 7,50</math> mol.</p>	<p>0,5</p> <p>0,25</p>
<p><b>c)</b> Volume total de la phase gazeuse : <math>V_{\text{gaz}} = \frac{n_{\text{vap}} \cdot R \cdot T}{p} = \frac{7,50 \times 8,32 \times 298}{28,6 \times \frac{10^5}{750}} = 4,88 \text{ m}^3.</math></p>	<p>0,5</p>
<p><b>II-7)</b> Allures des courbes d'analyse de pression lors de la compression des mélanges de composition <math>y_B^z = 0,4</math> et <math>y_B = 0,8</math> :</p> <p>Aux points <math>A_1</math> : apparition de la première goutte de liquide ;</p> <p>Aux points <math>B_1</math> : disparition de la dernière bulle de vapeur.</p>	<div data-bbox="654 1276 1308 1747" data-label="Figure"> </div> <p>1,25</p>
<p><b>Barème (1,25) : 0,5 : allures ; 0,25 : pressions ; 0,5 : commentaires.</b></p>	