BAREME DU SUJET TECHNOLOGIE

		Note	Total
Problème I : Atomistique	1-a)	0.5	2
	1-b)	0.25	
	1-c)	0.25	
	2-a)	0.25	
	2-b)	0.5	
	2-c)	0.25	
Problème II : Cristallographie	1)	0.5	6
	2)	0.75	
	3)	0.5	
	4)	0.5	
	5)	0.5	
	6)	0.25	
	7-a)	0.75	
	7-b)	0.5	
	7-c)	0.5	
	8-a)	0.75	
	8-b)	0.5	
Problème III : Binaire	1)	0.5	7
	2)	0.25	
	3)	0.75	
	4)	0.5	
	5)	0.25	
	6)	1.5	
	7-a)	0.25	
	7-b)	1.25	
	7-c)	0.5	
	8-a)	0.25	
	8-b)	1	
Problème IV : E-pH	1)	0.5	5
	2)	1	
	3-a)	0.5	
	3-b)	0.25	
	4)	1	
	5-a)	0.5	
	5-b)	1.25	

CORRIGE DE L'EPREUVE DE CHIMIE

FILIERE : TECHNOLOGIE

PROBLEME I : ATOMISTIQUE : 0,5

1-a) Z = 2+8+8+12 = 30.

0,25

1-b) Zn : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

0,25

1-c) Zn^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

0,25

2-a) le plus grand n = 2 ➔ 2ème ligne

Le nombre d'électrons de valence = 1 ➔ 1ère colonne.

0,5

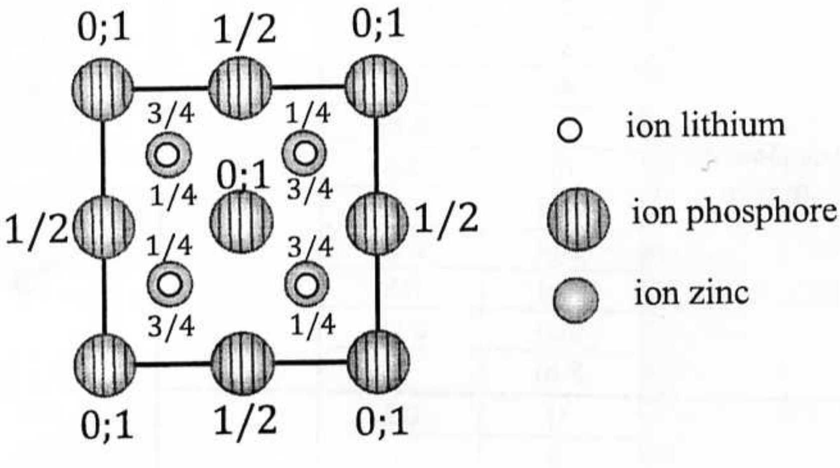
2-b) famille des alcalins

2-c) L'atome de lithium a tendance à acquérir une couche de valence analogue à celle du gaz rare le plus proche « He ». Il perd donc un électron, et se transforme donc en ion Li^+. 0,25

PROBLEME II : CRISTALLOGRAPHIE

1) Les ions phosphate occupent un réseau CFC et les ions lithium et zinc occupent la moitié des sites (T) de façon alternés. 0,5

2)



0,75

3) Les coordonnées réduites de P^{q-} sont (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (0,1/2,1/2) ; (1/2,0,1/2) 0,5

La coordinence de l'ion Lithium = 4 car il est entouré de 4 ions P^{q-}. 0,5

La coordinence de l'ion zinc = 4 car il est entouré de 4 ions P^{q-}.

5)

$$n_{ion}(Li^{+}) = 4$$

$$n_{ion}(Zn^{2+}) = 4$$

0,5

$$n_{ion}(P^{3-}) = 8\times\frac{1}{8} + 6\times\frac{1}{2} = 4$$

$$n_{gf}(LiZnP) = 4$$

6) L'électroneutralité : 0,25

$$+I + II + q^{-} = 0$$

$$q^{-} = -III$$

7-a) Les ions Zn^{2+} et P^{3-} sont tangents selon la grande diagonale du petit cube d'arête a/2 :

$$r_{Zn^{2+}} + r_{P^{3-}} = \frac{a\times\sqrt{3}}{4}$$ 0,5

$$r_{P^{3-}} = \frac{a\times\sqrt{3}}{4} - r_{Zn^{2+}}$$

Application numérique :

$$r_{P^{3-}} = \frac{5,78\times\sqrt{3}}{4} - 0,74 = 1,76\ \text{Å}$$ 0,25

7-b) La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{gf}(LiZnP)\times(M_{Li} + M_{Zn} + M_{P})}{N_A\times a^{3}}$$ 0,25

Application numérique : 0,25

$$\rho = \frac{4\times(6,94 + 65,38 + 30,97)}{6,023\times10^{23}\times(5,78\times10^{-8})^{3}} = 3,55\ g.cm^{-3}$$

7-c) La compacité s'écrit :

$$\varsigma = \frac{4}{3} \times \pi \frac{\left(n_{ion}\left(Li^{+}\right) \times r^{3}_{Li^{+}} + n_{ion}\left(Zn^{2+}\right) \times r^{3}_{Zn^{2+}} + n_{ion}\left(P^{3-}\right) \times r^{3}_{P^{3-}} \right)}{a^{3}}$$ 0,25

Application numérique :

$$\varsigma = \frac{4}{3} \times \pi \frac{\left(4 \times 0,68^{3} + 4 \times 0,74^{3} + 4 \times 1,76^{3}\right)}{5,78^{3}} = 0,54$$ 0,25

8-a) Dans une maille cubique simple il ya :

- 3 axes A_4 passant par les centres de deux faces parallèlement apposées. 0,25
- 4 axes A_3, les grandes diagonales du cube. 0,25
- 6 axes A_2 passant par les milieux de deux arêtes parallèles et diagonalement apposées. 0,25

8-b) En comparant avec la maille cubique à faces centrées, on constate que les axes A_4 se transforme en axes A_2. 0,5

Les axes A_3 se conservent.

Les axes A_2 ne se conservent pas.

PROBLEME III : DIAGRAMME BINAIRE

1) Le composé défini de formule $(KPO_3)_u$ $(NaPO_3)_v$ est repéré à
$\%W_{NaPO_3} = 70 \Rightarrow W_{NaPO_3} = 0,70$

$$x_{NaPO_3} = \frac{n_{NaPO_3}}{n_{NaPO_3} + n_{KPO_3}} = \frac{\frac{m_{NaPO_3}}{M_{NaPO_3}}}{\frac{m_{NaPO_3}}{M_{NaPO_3}} + \frac{m_{KPO_3}}{M_{KPO_3}}}$$

$$x_{NaPO_3} = \frac{m_{NaPO_3}}{m_{NaPO_3} + m_{KPO_3} \times \frac{M_{NaPO_3}}{M_{KPO_3}}}$$

$$x_{NaPO_3} = \frac{W_{NaPO_3}}{W_{NaPO_3} + W_{KPO_3} \times \frac{M_{NaPO_3}}{M_{KPO_3}}}$$

$$x_{NaPO_3} = \frac{0,70}{0,70 + 0,30 \times \frac{102}{118}} = 0,73$$ 0,25

$$x_{NaPO_3} = \frac{v}{u+v} = 0,73$$

$$v = 0,73 \times (u+v)$$

$$v \times (1 - 0,73) = 0,73 \times u$$

$$\frac{v}{u} = \frac{0,73}{0,27} = 2,7 \approx \frac{3}{1}$$ 0,25

$(KPO_3)(NaPO_3)_3 \rightarrow Na_3K(PO_3)_4 \rightarrow Na_3KP_4O_{12}$ 0,25

2) fusion non congruente.

3)

Domaine (I) : liquide.

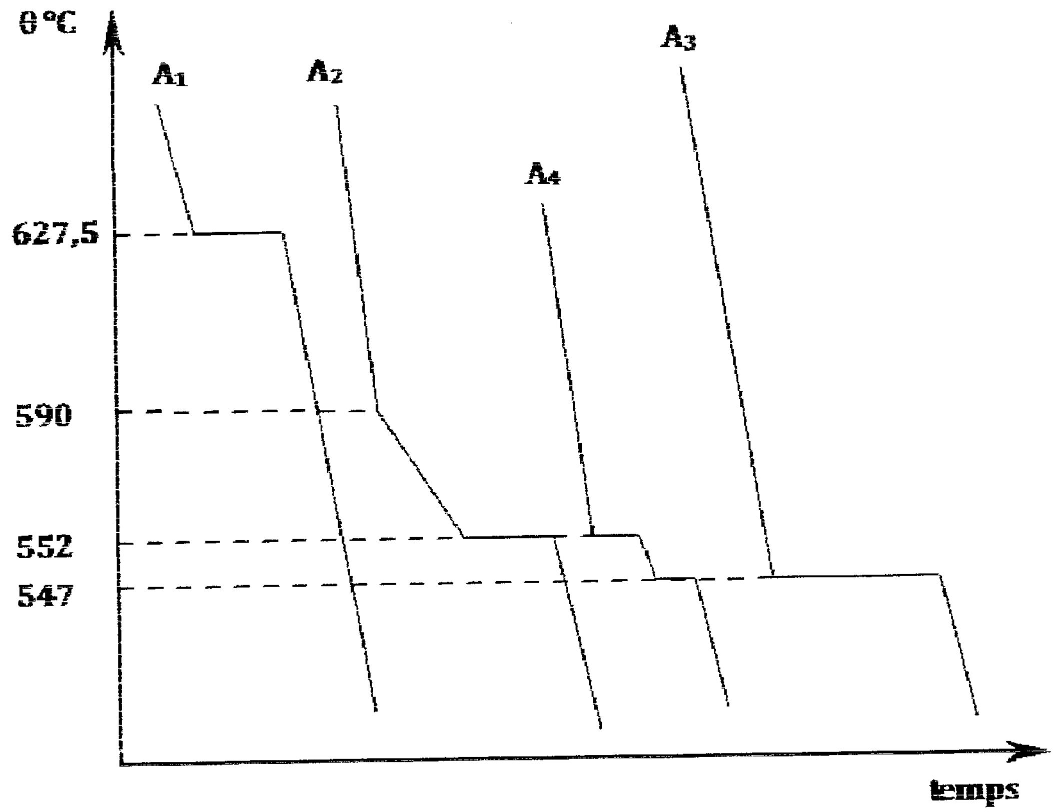
Domaine(II) : liquide et $KPO_{3(sd)}$. 0,75

Domaine(III) : $KPO_{3(sd)}$ et $Na_3KP_4O_{12(sd)}$.

4) liquide (P) + $NaPO_{3(sd)}$ = $Na_3KP_4O_{12(sd)}$ 0,5

5) transformation péritectique. 0,25

6)



allures **0,25×4** + axes T vs. t et valeurs des T **0,5**

7-a) D'après le diagramme, la température de début de solidification du mélange est 590°C. 0,25

7-b) A 560°C, le point représentatif du mélange M appartient à un domaine biphasique : liquide et solide formé de $NaPO_3$ pur.

La règle des segments inverses donne : 0,75

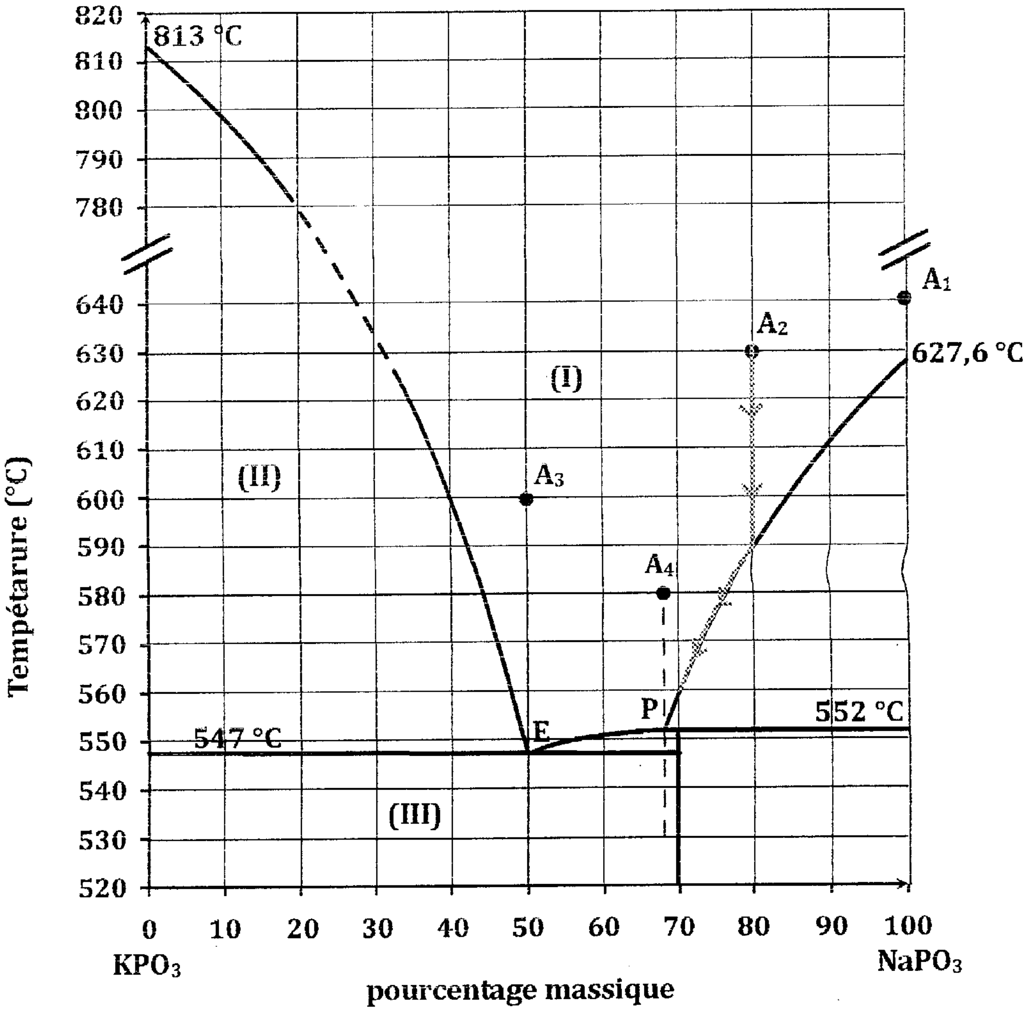
$$\begin{cases} \dfrac{m^{Liq}}{m^{Sd}} = \dfrac{\overline{MS}}{\overline{LM}} = \dfrac{\left(\%W_{NaPO_3}\right)_S - \left(\%W_{NaPO_3}\right)_M}{\left(\%W_{NaPO_3}\right)_M - \left(\%W_{NaPO_3}\right)_L} = \dfrac{100-80}{80-70} = \dfrac{20}{10} = 2 \\ m^{Liq} + m^{Sd} = 60\text{ g} \end{cases}$$

La résolution de ce système fournit :

$m^{Liq} = 40$ g

$m^{Sd} = 20$ g 0,5

7-c) 0,5



8-a) le premier cristal apparait lorsque $\%W^L_{NaPO_3} = 40\%$ 0,25

$$\%W^{1}_{KPO_3} = 60\% = \frac{m'_{KPO_3}}{m'_{KPO_3} + m_{NaPO_3}} \times 100$$

En A_3, $m(KPO_3) = m(NaPO_3) = 5$ g 1,0

$$0,60 \times \left(m'_{KPO_3} + m_{NaPO_3}\right) = 0,60 \times m'_{KPO_3}$$

$$m'_{KPO_3} = \frac{0,60 \times m_{NaPO_3}}{(1-0,60)} = 7,5g$$

$$m^{aj}_{KPO_3} = m'_{KPO_3} - m_{KPO_3} = 2,5g$$

PROBLÈME IV : DIAGRAMME E-pH:

1) $Co^{2+}_{(aq)}/Co_{(sd)}$: $Co^{2+} + 2\,e^- = Co$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\left[Co^{2+}\right]\right)$$

$$E_1^0 = E_1 - \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\left[Co^{2+}\right]\right)$$ 0,5

Du diagramme $E_1 = -0,36$ V.

$$E_1^0 = -0,36 - \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(10^{-3}\right) = -0,27 \text{ V}$$

2)

$H_3PO_{2(aq)}/P_{(sd)}$: $H_3PO_{2(aq)} + H^+ + 1e^- = P_{(sd)} + 2H_2O$

$$E_2 = E_2^0 + 0,059 \times \log_{10}\left(\left[H_3PO_2\right] \times \left[H^+\right]\right)$$

$$E_2 = E_2^0 + 0,059 \times \log_{10}\left(C_{tra} \times \left[H^+\right]\right)$$

$$E_2 = E_2^0 + 0,059 \times \log_{10}\left(C_{tra}\right) - 0,059 \times pH$$ 0,5

$$C_{tra} = 10^{\left(\frac{E_2 - E_2^0 + 0,059 \times pH}{0,059}\right)}$$

Du diagramme à pH = 0 ; E_2 =-0,80 V

$C_{tra} = 10^{\left(\frac{-0.8+0.508}{0.059}\right)} = 1{,}12\times10^{-5}\ \text{mol.L}^{-1}$ 0,5

3-a) $H_2PO_2^-{}_{(aq)}/P_{(sd)}$: $H_2PO_2^-{}_{(aq)} + 2H^+ + 1\ e^- = P_{(sd)} + 2H_2O$

$$E_3 = E_3^0 + 0{,}059\times\log_{10}\left(\left[H_2PO_2^-\right]\times\left[H^+\right]^2\right)$$

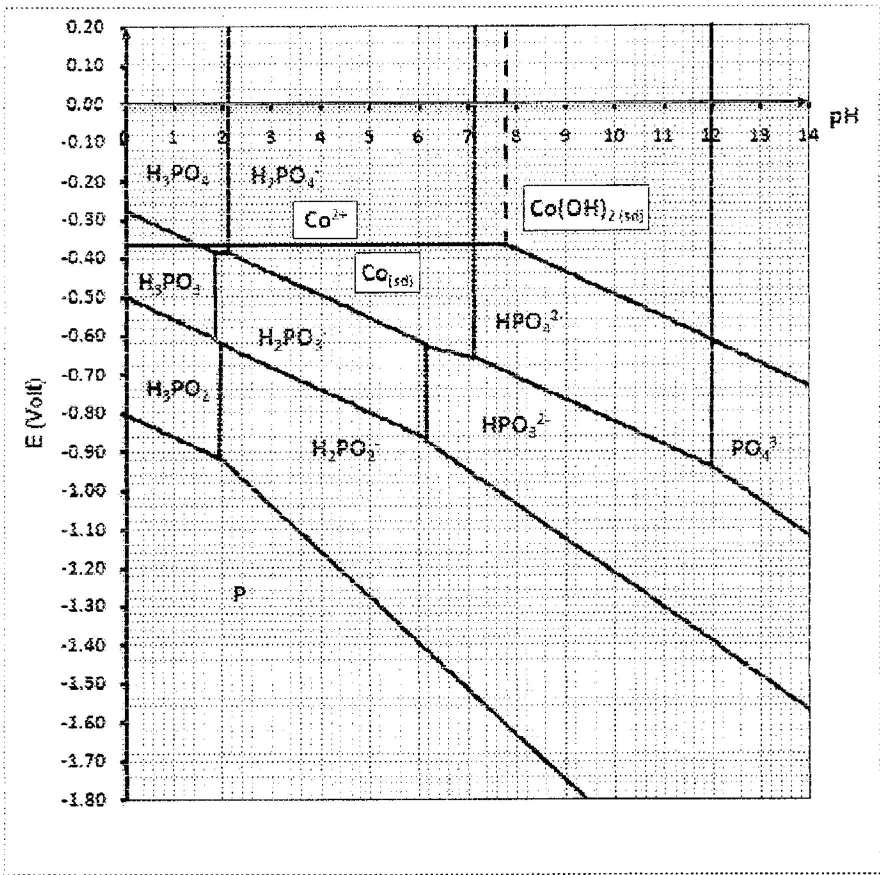
$$= E_3^0 + 0{,}059\times\log_{10}\left(\left[H_2PO_2^-\right]\right) - 0{,}118\times pH$$ 0,5

$$= E_3^0 + 0{,}059\times\log_{10}\left(C_{tra}\right) - 0{,}118\times pH$$

$$= -0{,}391 + 0{,}059\times\log_{10}\left(1{,}12\times10^{-5}\right) - 0{,}118\times pH$$

$$E_3 = -0{,}683 - 0{,}118\times pH$$

3-b)



0,25

4)

Pour 1,98 ≤pH≤6,13 : $Co^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O = Co + H_2PO_3^- + 2H^+$ 0,5

Pour 6,13 ≤pH≤7,79 : $Co^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O = Co + HPO_3^{2-} + 3H^+$ 0,5

5-a) A pH =5 ,

$H_2PO_2^-{}_{(aq)} + H_2O = H_2PO_3^-{}_{(aq)} + 2H^+ + 2\ e^-$ $\Delta_rG_4 = 2\times F\times E_4$ 0,5

$Co^{2+} + 2\ e^- = Co$ $\Delta_rG_1 = -2\times F\times E_1$

$$\Delta_r G = \Delta_r G_1 + \Delta_r G_4$$

$$\Delta_r G = 2 \times F \times (E_4 - E_1) = 2 \times F \times (\Delta E)$$

5-b) A l'équilibre, $\Delta_r G = 0$ 0,25

On en déduit de l'équation précédente : $E_1 = E_4$

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\left[Co^{2+}\right]\right)$$

$$E_4 = E_4^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\frac{\left[H_2PO_3^-\right] \times \left[H^+\right]^2}{\left[H_2PO_2^-\right]}\right)$$

$$E_4^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\frac{\left[H_2PO_3^-\right] \times \left[H^+\right]^2}{\left[H_2PO_2^-\right]}\right) = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\left[Co^{2+}\right]\right)$$

$$E_1^0 - E_4^0 = \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(\frac{\left[H_2PO_3^-\right] \times \left[H^+\right]^2}{\left[Co^{2+}\right] \times \left[H_2PO_2^-\right]}\right)$$

Or, la constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K^0 = \frac{\left[H_2PO_3^-\right] \times \left[H^+\right]^2}{\left[Co^{2+}\right] \times \left[H_2PO_2^-\right]}$$ 0,5

Finalement on a :

$$E_1^0 - E_4^0 = \frac{0,059}{2} \times \log_{10}\left(K^0\right)$$

On en déduit l'expression de la constante d'équilibre à 298 K :

$$K^0 = 10^{2 \times \frac{(E_1^0 - E_4^0)}{0.059}}$$

$K^0 = 10^{2 \times \frac{(-0,27+0.504)}{0.059}} = 10^{7.93} = 8,55 \times 10^7$ ➔ La réaction est donc quasi-totale dans le sens direct. 0,5