



Concours Technologie
Épreuve de Chimie

Date : Mardi 03 Juin 2008		Heure : 8 H		Durée : 2 H		Nombre de pages : 5	
	Problème N°1				Problème N°2		
	Partie I	Partie II	Partie III	Partie IV	Partie I	Partie II	
Barème /20	1,75	3,5	2	4,75	2	6	

*Le sujet comporte quatre pages de texte et un document annexe.
Les deux problèmes sont indépendants.*

*Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.
L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé.
Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.*

DÉBUT DE L'ÉNONCÉ



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

Le cobalt de numéro atomique 27 est un élément en faible abondance dans la croûte terrestre (teneur moyenne voisine de 10 ppm). À l'état naturel, il est associé sous forme oxydée à d'autres éléments. Ses secteurs d'utilisation sont les alliages, la céramique, etc.
Ce problème s'intéresse à de nombreux aspects de la chimie du cobalt. Les différentes parties sont totalement indépendantes. Il est précisé qu'aucune connaissance particulière sur la chimie de cet élément n'est nécessaire pour la résolution des questions posées.

Données (à 298 K)

- ♦ Masse molaire du cobalt : $M_{Co} = 58,93 \text{ g.mol}^{-1}$.
- ♦ Nombre d'Avogadro : $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- ♦ Rayon de l'ion O^{2-} : $R_{O^{2-}} = 1,40 \text{ Å}$.
- ♦ Produit de solubilité de l'hydroxyde $Co(OH)_2$: $K_s = 10^{-15}$.
- ♦ Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- ♦ Potentiels standard :
 - Couple redox Co^{3+}/Co^{2+} : $E_{Co^{3+}/Co^{2+}}^{\circ} = 1,83 \text{ V}$;
 - Couple redox $H_2O/H_2(g)$: $E_a^{\circ} = 0,00 \text{ V}$;
 - Couple redox $O_2(g)/H_2O$: $E_b^{\circ} = 1,23 \text{ V}$.
- ♦ $\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$.
- ♦ $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Tournez la page S.V.P.

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

- I-1) Donner la configuration électronique de l'atome de cobalt dans son état fondamental.
- I-2) Préciser la position du cobalt (ligne, colonne) dans la classification périodique. À quel bloc d'éléments (s, p, d ou f) appartient cet élément ?
- I-3) Donner les configurations électroniques des ions Co^{2+} et Co^{3+} dans leur état fondamental.

Partie II : Etude structurale : (3,5 pts).

À la température ambiante, le cobalt cristallise suivant un empilement hexagonal compact (HC).

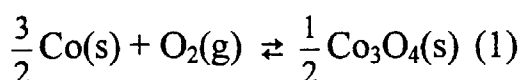
- II-1) Donner les coordonnées réduites des atomes de cobalt dans la maille HC.
- II-2) Le rayon de l'atome de cobalt dans la structure HC vaut $R = 1,25 \text{ \AA}$; exprimer en fonction de R , puis calculer les valeurs des paramètres de la maille HC.
- II-3) Citer une technique expérimentale permettant de mesurer ces paramètres.
- II-4) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du cobalt dans cette structure.

L'oxyde de cobalt CoO cristallise dans une structure de type NaCl de paramètre $a = 4,26 \text{ \AA}$.

- II-5) L'origine étant sur un anion oxyde. En se limitant à une seule maille, représenter la trace des ions sur le 1^{er} plan de la famille (110) après celui passant par l'origine.
- II-6) Donner les coordonnées réduites des cations appartenant à ce plan.
- II-7) Vérifier que le réseau anionique n'est pas compact.
- II-8) Calculer le rayon du cation Co^{2+} .

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

Soit la réaction :



pour laquelle l'équation de la droite d'Ellingham dans l'intervalle de température [298 K - 1000 K] est : $\Delta_r G_1^\circ(T) = -455 + 0,193 \times T$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

- III-1) Déterminer l'enthalpie standard de formation de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$.
- III-2) Donner l'expression puis calculer la pression de dioxygène à l'équilibre à $T = 298 \text{ K}$.
- III-3) Le cobalt est-il oxydable par l'oxygène de l'air ($p_{\text{O}_2}^{\text{air}} = 0,2 \text{ bar}$) à $T = 298 \text{ K}$?
- III-4) Le cobalt peut être obtenu par réduction de l'oxyde $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{s})$ par le carbone. L'équation de la droite d'Ellingham correspondant à la réaction d'équation-bilan :
- $$2 \text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO(g)} \quad (2)$$
- est : $\Delta_r G_2^\circ(T) = -221 - 0,179 \times T$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Écrire l'équation de la réaction de réduction. Déterminer le domaine de température dans lequel cette réduction est possible dans les conditions standard.

Partie IV : Diagramme potentiel-pH du cobalt : (4,75 pts).

La figure 1 (annexe, page 5/5) représente le diagramme simplifié du cobalt établi pour une concentration en cobalt dissout $C_{\text{tra.}} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ où seules sont considérées les entités suivantes : Co(s) , Co^{2+} , Co^{3+} , $\text{Co(OH)}_2(\text{s})$ et $\text{Co(OH)}_3(\text{s})$.

IV-1) Attribuer à chacun des domaines numérotés (3) et (4) l'espèce correspondante en précisant s'il s'agit de domaine de prédominance ou d'existence.

IV-2) Établir les expressions puis calculer les grandeurs suivantes :

- Le potentiel standard du couple $\text{Co}^{2+}/\text{Co(s)}$.
- Le pH de début de précipitation de l'hydroxyde de cobalt(II).
- Le potentiel standard redox $E^\circ_{\text{Co(OH)}_2/\text{Co}}$ à partir de $E^\circ_{\text{Co}^{2+}/\text{Co(s)}}$, K_e et K_s .

IV-3) Établir l'équation de la droite frontière (MC).

IV-4) Montrer analytiquement que les deux droites frontières (AB) et (CD) sont parallèles.

IV-5) Écrire les expressions des potentiels d'électrode pour les couples redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$ (on prendra $p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$).

IV-6) Discuter la stabilité du cobalt métallique en solution aqueuse.

IV-7) Les ions Co^{3+} sont-ils stables en solution aqueuse ? Justifier votre réponse.

Problème N°2 : Equilibres liquide-vapeur : (8 pts).

Données

- Température de vaporisation standard de l'eau : $T_{\text{vap}}^\circ = 373 \text{ K}$.
- Volume molaire de l'eau liquide supposé constant : $V_{\text{liq}} = 18 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique de l'eau liquide : $\rho_e = 1 \text{ g.cm}^{-3}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau supposée constante :
 $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 42,74 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Masses molaires (g.mol^{-1}) : eau : 18 ; propan-1-ol : 60.
- $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$.

$10^5 \rightarrow 750$
8816

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

I-1) Établir, à partir de la relation de Clapeyron, l'équation de la courbe de vaporisation sous la forme $\text{Ln } p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (p en bar et T en Kelvin).

Tournez la page S.V.P.

- I-2)** Comment appelle-t-on les deux points limitant cette courbe ? Préciser le nombre de phases en chacun de ces points.
- I-3)** À $T = 298\text{ K}$, on introduit un volume $V_0 = 1,5\text{ mL}$ d'eau dans une enceinte préalablement sous vide et de volume constant $V = 5\text{ L}$.
- a) Calculer la pression de vapeur saturante de l'eau à cette température.
- b) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

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

La **figure 2** (*annexe, page 5/5*) montre le diagramme isotherme à $T = 298\text{ K}$ du système binaire eau, noté A, et propan-1-ol, noté B, avec en abscisse la fraction molaire en B et en ordonnée la pression en mmHg.

Les fractions molaires en phase liquide sont notées x_A et x_B alors qu'en phase gazeuse assimilée à un gaz parfait, ces fractions sont notées y_A et y_B .

- II-1)** Nommer les courbes (a) et (b) du diagramme.
- II-2)** Indiquer le nombre et la nature des phases en équilibre dans les domaines numérotés (1) et (2).
- II-3)** Le point Z représente un mélange particulier, ses coordonnées sont $x_B^Z = 0,40$ et $p^Z = 35,8\text{ mmHg}$; quel est le nom donné à ce mélange ?
- II-4)** Convertir la fraction molaire x_B en fraction massique w_B . Calculer w_B^Z .
- II-5)** On comprime, sans changer sa composition, un mélange constitué de 2,8 moles de A et 7,2 moles de B, initialement à $p_1 = 24\text{ mmHg}$, jusqu'à $p_2 = 36\text{ mmHg}$.
- a) À quelle pression la liquéfaction commence-t-elle et quelle est la fraction molaire en B de la première goutte de liquide ?
- b) À quelle pression la dernière bulle de vapeur disparaît-t-elle ? Quelle est alors sa fraction molaire en B ?
- II-6)** On porte le mélange précédent à la pression $p_3 = 28,6\text{ mmHg}$, déterminer :
- a) Les fractions molaires en B dans les deux phases en équilibre.
- b) Les quantités en moles de liquide et de gaz en présence.
- c) Le volume total de la phase gazeuse.
- II-7)** Donner les allures des courbes d'analyse de pression lors de la compression des mélanges de composition $y_B = y_B^Z$ et $y_B = 0,8$; préciser les pressions de changement de pentes et les phases en présence pour chaque tronçon.

FIN DE L'ÉNONCÉ

FIN DE L'ÉPREUVE

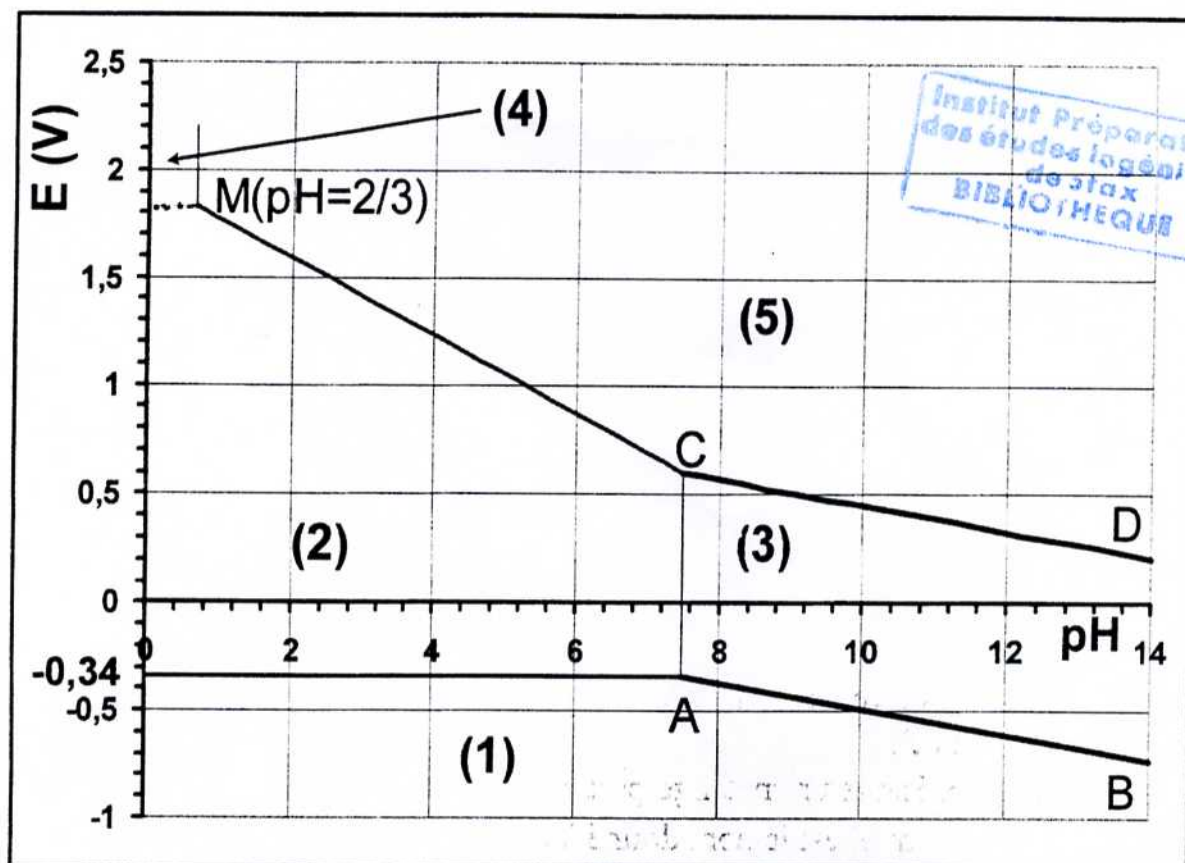


Figure 1 : Diagramme E-pH du cobalt.

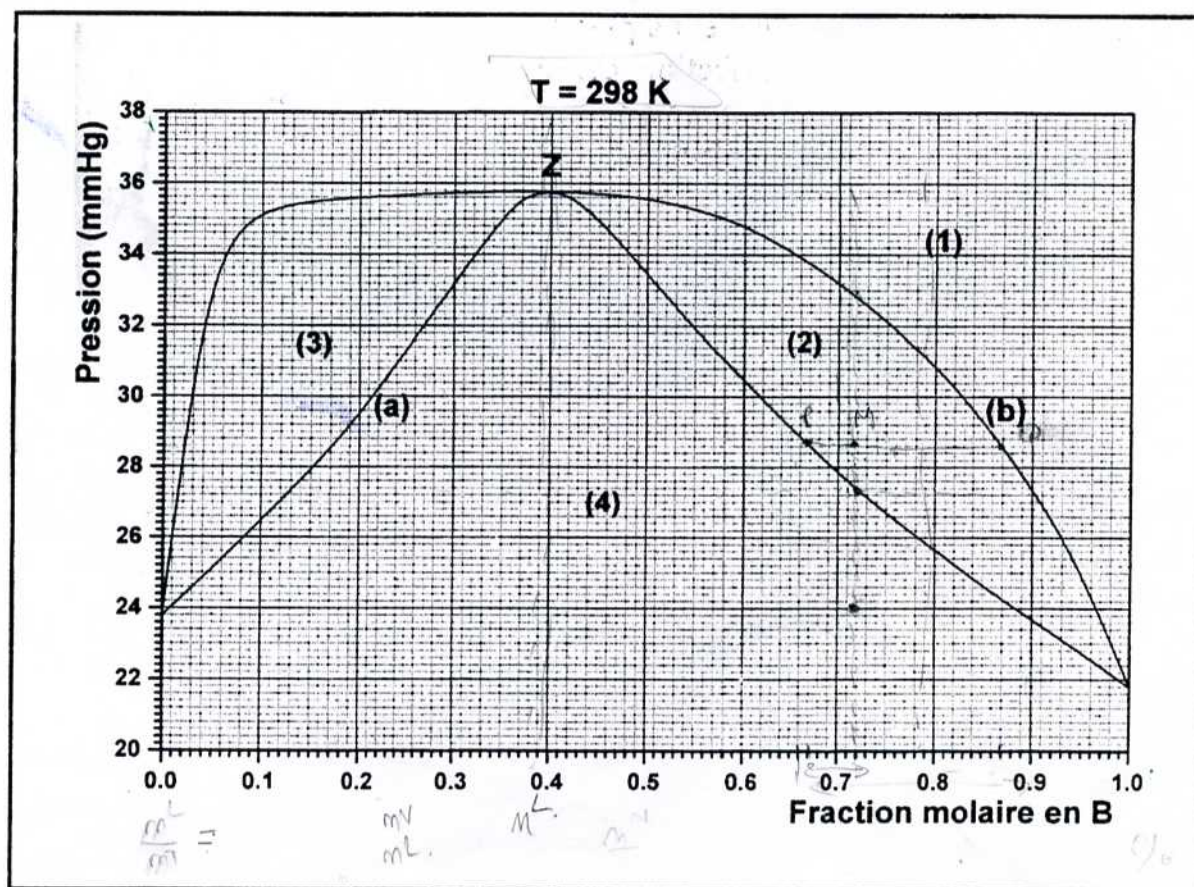


Figure 2 : Diagramme isotherme A-B.