

Correction du devoir à rendre le 17 Novembre

Remarques préliminaires :

Rapport Mines -Ponts 2021 :

3 Chimie

3.1 Remarques générales

Comme tous les ans, les calculatrices ne sont pas autorisées. Il convient donc de savoir faire les opérations élémentaires : additions, soustractions, divisions et multiplications. Aucun calcul de cette épreuve n'est trop compliqué pour être fait à la main. Les candidats sont invités à simplifier les calculs à l'aide d'approximations qui leur permettent de donner un résultat dans le bon ordre de grandeur.

*Le jury valorise les candidats qui mènent à terme les applications numériques. **Le jury rappelle une nouvelle fois qu'un résultat ne saurait être donné sous forme d'une fraction. L'application numérique finale doit être un nombre réel, suivi obligatoirement de son unité. Un résultat sans unité pour une grandeur dimensionnée ne donne lieu à aucune attribution de points.***

La présentation est prise en compte dans le barème de notation. Il n'est pas très compliqué d'encadrer un résultat et de mettre en valeur une copie. Les phrases explicatives doivent être simples et compréhensibles.

Les ratures doivent être limitées et peuvent être faites proprement lorsqu'elles sont nécessaires.

Enfin, le jury rappelle que les règles de l'orthographe et de la grammaire s'appliquent aussi dans une copie scientifique

....

Les efforts de présentation des copies relèvent de la diplomatie : une écriture claire, sans rature, des dessins précis sont autant d'atouts pour favoriser la communication en direction du correcteur.

Une rédaction de qualité nécessite l'emploi de termes scientifiques précis et adéquats.

Le jury encourage vivement les candidats à prendre connaissance de l'ensemble du sujet, en particulier du contenu des annexes qui contiennent des informations importantes pour la résolution de certaines questions.

Rapport 2020 :

Les candidats doivent être convaincus qu'une épreuve est une démarche de communication scientifique qui doit de surcroît remplir des critères précis. Le premier est bien sûr la rigueur et la qualité du discours.

42

Rapport des écrits - GIP-CCMP

Cela nécessite des connaissances sûres et exactes. Cela implique aussi la maîtrise d'un vocabulaire précis qui doit délivrer une quantité d'informations maximale. Il faut ainsi privilégier les réponses les plus claires et les plus riches. Il est important d'être sur le qui-vive pour choisir la formulation la plus adéquate. Par exemple, le terme « diastéréoisomères » est plus précis que le terme « stéréoisomères de configuration ». Dire qu'un appareil de Dean-Stark permet d'augmenter le rendement d'une réaction est exact mais il est plus précis de dire qu'il permet de déplacer un équilibre en éliminant un des produits de la réaction.

Un des objectifs recherché par le jury est de mesurer l'aptitude d'un candidat à raisonner ainsi que la qualité de son raisonnement. Ici aussi, la rédaction doit tendre vers cet objectif. Il convient de clairement exposer les éléments pris en compte, la démarche suivie et les conclusions qui en découlent.

Remplir cet objectif d'explication impose aussi, à cause des contraintes temporelles, d'être efficace.

Tout verbiage inutile est une perte de temps qui empêche d'avancer dans l'épreuve. Trouver le meilleur compromis entre le temps passé et la densité et la qualité du discours est un objectif auquel les candidats auraient grand intérêt à réfléchir.

Exercice 1 (Centrale PSI 2021)

Q1. La question revient à montrer que la réaction de décomposition de l'eau n'est pas thermodynamiquement favorisée. **Rigoureusement**, il faut alors revenir à la condition d'évolution : Pour un système chimique à une réaction chimique, la condition d'évolution (à T,P constantes) s'écrit $\Delta_r G d\xi < 0$

La réaction de décomposition admet pour équation bilan : $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g})$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q_r \quad \text{avec} \quad \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{et} \quad Q_r = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \sqrt{\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\circ}}$$

On peut évaluer $\Delta_r G^\circ$ selon la méthode classique :

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H^\circ_i = + 241,8 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = \sum \bar{\nu}_i S^\circ_i = 44,3 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham : $\Delta_r G^\circ(T) = 241,8 - 0,044T \text{ kJmol}^{-1}$

Soit T_i la température d'inversion, température vérifiant $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$: $T_i = 5458 \text{ K}$

Par ailleurs $\Delta_r G^\circ$ est une fonction décroissante de T et on peut considérer que même « à très hautes température », on aura $T < T_i$ (!) : quelle que soit la température réelle $\Delta_r G^\circ(T) > \Delta_r G^\circ(T_i) = 0$.

Cependant aucune information n'est donnée pour pouvoir évaluer Q_r : on introduit une approximation.

On suppose que le terme $RT \ln Q_r$ est négligeable devant $\Delta_r G^\circ$: l'objectif est alors de déterminer le signe de $\Delta_r G^\circ$.

Soit T_i la température d'inversion, température vérifiant $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$: $T_i = 5458 \text{ K}$

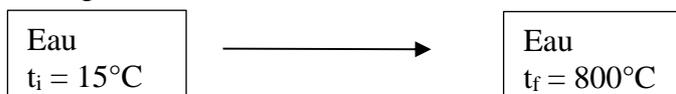
$\Delta_r G^\circ$ étant une fonction décroissante de T et on peut considérer que même « à très hautes température », on aura $T < T_i$ (!) : quelle que soit la température réelle $\Delta_r G^\circ(T) > \Delta_r G^\circ(T_i) = 0$.

On en déduit que l'on ne peut pas avoir $d\xi > 0$: la réaction de décomposition n'est pas thermodynamiquement envisageable.

Une autre façon de traiter la question est de considérer la constante d'équilibre K° : une réaction n'est déplacée dans le sens direct que si $K^\circ > 1$.

Or, par définition, $-RT \ln K^\circ = \Delta_r G^\circ$, alors $K^\circ > 1 \Leftrightarrow \Delta_r G^\circ < 0$: on est ramené aux calculs précédents

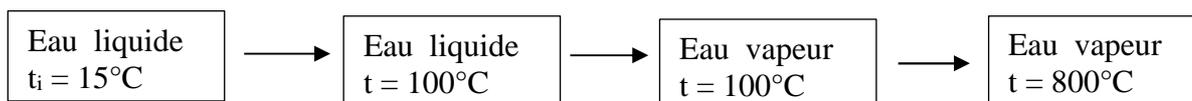
Q2. On envisage la transformation :



Cette transformation est réalisée à pression constante, d'après le premier principe, on a $\Delta H = Q$

Cette transformation s'accompagne d'un changement d'état et celui-ci ne peut avoir lieu qu'à 100°C sous $P = 1 \text{ bar}$: on ne sait pas exprimer ΔH directement

H étant une fonction d'état, **sa variation** est indépendante du chemin suivi : on envisage alors le chemin fictif suivant :



$$\text{Il vient : } \Delta H = \int_{15}^{100} m C_{pm}(\text{liquide}) dT + m \Delta_{vap} H^\circ + \int_{100}^{800} m C_{pm}(\text{vapeur}) dT$$

Les capacités thermiques étant supposées indépendantes de la température, on a :

$$\Delta H = m C_{pm}(\text{liquide})(100 - 15) + m \Delta_{vap} H^\circ + m C_{pm}(\text{vapeur})(800 - 100)$$

A.N. $\Delta H = 3,90 \cdot 10^6 \text{ J}$ ou 3900 kJ

Q3. La lance délivre $500 / 60 = 8,33 \text{ L}$ d'eau par seconde . L'énergie nécessaire à la vaporisation d'un tiers de l'eau vaut $(8,33 / 3) * 3,9 \cdot 10^6 = 10,8 \cdot 10^6 \text{ J}$

On prend une masse volumique de 1 kg/L pour l'eau liquide

La puissance de feu est dans ces conditions égale à $10,8 \text{ MJ}$ par seconde ou $10,8 \text{ MW}$.

Pour l'incendie de Notre Dame , la puissance de feu est hors norme et une seule lance s'avère bien insuffisante (Il en faudrait $1500/10,8 \approx 140$)

Q4. Pour une lance envoyant 500 L d'eau par minute , on a $500/3 \approx 167$ Litres d'eau qui sont vaporisés , soit une quantité de matière $167 \cdot 10^3 / 18 = 9,3 \cdot 10^3 \text{ mol}$.

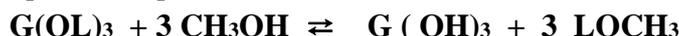
En assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait , on évalue le volume à $V = 9,3 \frac{RT}{P}$

($T = 800 + 273 = 1073 \text{ K}$)

$$V = 829 \text{ m}^3$$

Exercice 2 :

En utilisant les notations indiquées , l'équation bilan de la réaction s'écrit :



1. D'après la règle de Hess : $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H^\circ_i = -45,65 \text{ kJmol}^{-1}$
 $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) < 0$: a réaction est exothermique

2. D'après sa définition $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = \sum \bar{\nu}_i S^\circ_i = -92,94 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

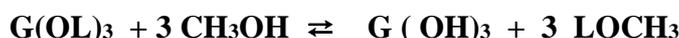
3. On en déduit : $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -45,65 \cdot 10^3 + 92,94 * 298$; $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = -17,9 \text{ kJmol}^{-1}$

La constante d'équilibre K° vérifie : $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \text{Ln}K^\circ(T)$; soit $K^\circ(298\text{K}) = K_1^\circ = 1,4 \cdot 10^3$

4. Compte tenu des indications fournies , l'activité d'une espèce s'identifie à sa fraction molaire :

$$K_1^\circ = \frac{a_{\text{G(OH)}_3} a_{\text{LOCH}_3}^3}{a_{\text{G(OL)}_3} a_{\text{CH}_3\text{OH}}^3} = \frac{x_{\text{G(OH)}_3} x_{\text{LOCH}_3}^3}{x_{\text{G(OL)}_3} x_{\text{CH}_3\text{OH}}^3}$$

5. A l'équilibre on peut dresser le bilan de matière suivant :



Initial .	n₀	3 n₀		
Equilibre	n ₀ (1- α)	3n ₀ (1- α)	n ₀ α	3 n ₀ α

Alors K° peut se recire :

$$K_1^\circ = \frac{\alpha(3\alpha)^3}{(1-\alpha)[3(1-\alpha)]^3} = \frac{\alpha^4}{(1-\alpha)^4}$$

6. On obtient :

$$\sqrt[4]{K_1^\circ} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \text{ soit } \alpha = \frac{\sqrt[4]{K_1^\circ}}{1 + \sqrt[4]{K_1^\circ}}$$

A. N. $\alpha = 0,86$

Valeur correspondant à une réaction bien avancée , exploitable .

7. La loi de Van't Hoff s'écrit :
$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Or $\Delta_r H^\circ < 0$: K° est une fonction décroissante de T : pour favoriser la réaction (augmenter la valeur de K°) il est préférable **de diminuer la température.**

8. Le choix d'une température plutôt élevée relève de considérations cinétiques .

9. Travailler en présence d'un excès d'un réactif est une méthode classique permettant de déplacer l'équilibre dans le sens direct .

Ce résultat peut se retrouver à partir d'un raisonnement sur l'affinité :

Introduire un réactif en excès revient à diminuer le quotient réactionnel et donc à augmenter l'affinité chimique , ce qui favorise la réaction dans le sens direct.

10. Soit n la quantité de matière (en mole) correspondant à 1 kg d'oléate de méthyle .

D'après la stoechiométrie de la réaction et en supposant qu'elle est totale :

$$n(\text{glycérol formé}) = \frac{n}{3} \quad \text{et} \quad n_{\min}(\text{CH}_3\text{OH}) = n$$

Soit en masses :

$$m(\text{glycérol formé}) = \frac{n}{3} M_{\text{glycérol}} \quad \text{et} \quad m_{\min}(\text{CH}_3\text{OH}) = n M_{\text{CH}_3\text{OH}}$$

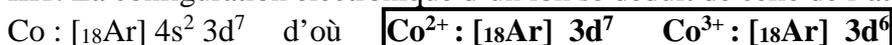
A.N. $M(\text{oléate de méthyle}) = 296 \text{ g mol}^{-1}$ $n = 3,38 \text{ mol}$

$M(\text{glycérol}) = 92 \text{ g mol}^{-1}$ **$m(\text{glycérol}) = 103,6 \text{ g}$**

$M(\text{methanol}) = 32 \text{ g mol}^{-1}$ **$m(\text{methanol}) = 108,1 \text{ g}$**

Exercice 3 (Mines-Ponts , PC , 2020)

III1. La configuration électronique d'un ion se déduit de celle de l'atome neutre ...



III2...Difficile de répondre à cette question sans prendre des initiatives ... Usuellement les espèces à partir desquelles un diagramme potentiel-pH sont précisées ... ici la consultation des données est utile : on y trouve les ions et les hydroxydes .

Cependant une lecture rapide du sujet montre qu'il est souvent question des oxydes de cobalt : on pourrait utiliser les oxydes pour compléter le diagramme .

L'indication fournie entre les questions 2 et 3 fait référence à un hydroxyde : dans la suite on considère les hydroxydes .

Dans un diagramme potentiel pH l'attribution d'une espèce à un domaine repose sur le degré d'oxydation de l'élément :

-Une frontière non verticale sépare deux espèces associées à des degrés d'oxydation différents pour le cobalt et le degré d'oxydation augmente avec le potentiel.

- une frontière verticale sépare deux espèces de même degré d'oxydation pour le cobalt : le caractère basique augmente avec le pH

Domaine		Espèce
D	Degré d'oxydation le plus bas pour le cobalt	Co
A et C	Même degré d'oxydation pour Co que dans HCoO_2^- : $1+x-4=-1 : x = +\text{II}$ Espèce la plus acide associée au domaine A	domaine A : Co^{2+} domaine C : $\text{Co}(\text{OH})_2$
B	Degré d'oxydation intermédiaire entre celui de Co_3O_4 (+ 8 / 3) et celui de CoO_2 (+ IV) : on suppose qu'il s'agit du degré +III Et espèce prédominante à pH basique : on privilégie $\text{Co}(\text{OH})_3$ par rapport à Co^{3+} .	$\text{Co}(\text{OH})_3$

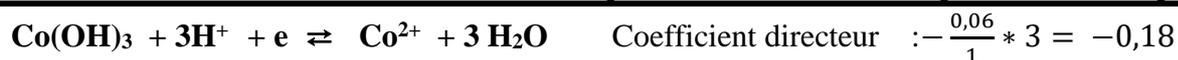
Vraisemblablement les droites a et b sont associées aux couples de l'eau

$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 1,23 – 0,06pH : droite b

$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ - 0,06 pH : droite a

Droite entre les domaines A et B : $\text{Co}(\text{OH})_3 / \text{Co}^{2+}$

Le coefficient directeur se déduit directement de l'équation bilan de la demi équation électronique :



III3. La notion de « concentration maximale » renvoie à celle de solubilité : on cherche à évaluer la solubilité de l'hydroxyde de cobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$ dans une solution tampon pH= 9,5 .

Le système chimique considéré est caractérisé par la réaction $\text{Co}(\text{OH})_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 \text{HO}^-$.

A l'équilibre $[\text{Co}^{2+}][\text{HO}^-]^2 = K_s$ et $[\text{HO}^-] = 10^{-(14-9,5)} = 10^{-4,5}$

On en déduit

$$[\text{Co}^{2+}] = 10^{-15} / 10^{-2*4,5} ; [\text{Co}^{2+}] = 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

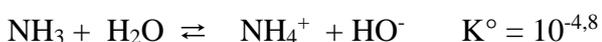
Confrontation avec le diagramme E-pH : on considère la frontière verticale entre les espèces Co^{2+} et $\text{Co}(\text{OH})_2$: on retrouve qu'elle est située à pH=9,5 lorsque la frontière horizontale (entre A et D) correspond à $C = 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$.

Concentration en milieu ammoniacal :

« S'approprier -Analyser » ...

On considère une solution obtenue par dissolution d'un sel d'ions Co^{2+} dans une solution d'ammoniac tamponnée à pH = 9,5 de telle sorte que les concentrations juste après le mélange soient $[\text{Co}^{2+}] = C_0 = 0,01 \text{ molL}^{-1}$ et $[\text{NH}_3] = C \text{ molL}^{-1}$. (espèces introduites)

Les réactions susceptibles de se produire dans ce système sont



La condition cherchée « solution d'ions Co(II) de concentration $0,01 \text{ molL}^{-1}$ » revient à considérer que l'hydroxyde ne peut pas précipiter. Cette condition sera vérifiée si $[\text{Co}^{2+}][\text{HO}^-]^2 < K_S$ soit $[\text{Co}^{2+}] < 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$.

« Réaliser »

On cherche à déterminer $[\text{Co}^{2+}]$ en l'absence de précipité (à partir de la loi d'action des masses)

$$\text{A l'équilibre, on a } K^{\circ}_1 = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6} \quad \text{et} \quad K^{\circ}_2 = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

Par ailleurs $C_0 = [\text{Co}^{2+}] + [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] \approx [\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]$: réaction de complexation supposée quantitative

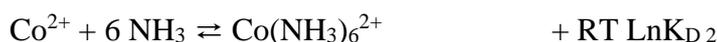
$$[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] = C \quad \text{d'où} \quad [\text{NH}_3] = \frac{C}{1 + \frac{K^{\circ}_2}{[\text{HO}^-]}} = \frac{C}{1 + 10^{-0,3}} = 0,67 C$$

$$\text{On en déduit } [\text{Co}^{2+}] = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{K^{\circ}_1[\text{NH}_3]^6} = \frac{0,01}{10^5(0,67C)^6} = 1,1 \cdot 10^{-6} C^{-6}$$

La condition $[\text{Co}^{2+}] < 10^{-6}$ est vérifiée si $1,1 \cdot 10^{-6} C^{-6} > 10^{-6}$ soit $C^{-6} \gtrsim 1$ ou $C < 1 \text{ molL}^{-1}$

Dans les conditions usuelles où les solutions aqueuses sont réalisées, cette condition est bien vérifiée et par conséquent, en introduit les ions Co^{2+} dans la solution ammoniacale tamponnée à 9,5, on n'aura pas de précipité et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = 0,01 \text{ molL}^{-1}$.

III4. Le potentiel demandé se déduit de celui du couple $\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}$ en utilisant l'unicité du potentiel à l'équilibre ...ou la décomposition suivante (cf cours sur les piles)



$$\text{Soit } \boxed{E^{\circ}(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} / \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = E^{\circ}_1 + 0,06 \text{ pK}_{D2} - 0,06 \text{ pK}_{D3} = -0,03 \text{ V}}$$

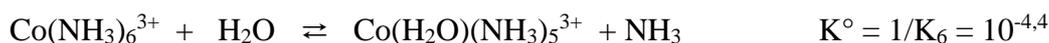
Stabilité de l'ion Co^{3+} dans l'eau

Le diagramme potentiel -pH fourni met en évidence un phénomène dismutation pour cet ion : en milieu acide aqueux les ions Co^{3+} ne sont pas stables et cette instabilité vient de sa dismutation en CoO_2 et Co^{2+} .

En se basant sur la valeur du potentiel standard $E^{\circ}(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}) = 1,77 \text{ V} > E^{\circ}(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})$, on peut également conclure que les ions Co^{3+} ne sont pas stables puisqu'ils peuvent oxyder l'eau ...

En milieu ammoniacal, à partir de la valeur du potentiel standard que l'on vient de calculer, on ne peut plus envisager la réaction redox entre Co(III) et l'eau et alors les ions Co(III) sont stables en solution aqueuse ... C'est sûrement la réponse attendue

III5. A partir des données, la réaction en milieu acide peut se décomposer selon



La valeur de la constante d'équilibre permet bien de conclure que la réaction est quantitative.

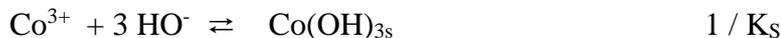
Par ailleurs, à l'équilibre :

$$K^{\circ} = \frac{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5^{3+}][\text{NH}_4^+]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}][\text{H}^+]}$$

Avec les conditions indiquées : $\frac{[Co(H_2O)(NH_3)_5^{3+}]}{[Co(NH_3)_6^{3+}]} = K^\circ$ soit en termes de pourcentages : $\frac{1-x}{x} = K^\circ$
 On obtient $x = 1,58 \cdot 10^{-5}$ ou $\% Co(NH_3)_6^{3+} = 0,00158 < 0,01$: on ne retrouve pas les prévisions .

En milieu basique , en adoptant une démarche analogue :

-la décomposition de la réaction conduit à



La réaction est bien quantitative .

- A l'équilibre $K^\circ = \frac{[NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6^{3+}][HO^-]^3}$ soit $[Co(NH_3)_6^{3+}] = \frac{1}{K^\circ} = 10^{-7}$ valeur identique à celle évaluée par H.Taube

III6. La substitution du ligand chloro par HO^- est modélisée par la réaction d'équation bilan :



Si le mécanisme est de type SN_2 , la loi de vitesse s'écrit : $v = k_0 [CoCl(NH_3)_5^{2+}][HO^-]$

III7. Dans les conditions retenues , on a k_{obs} proportionnelle à $[HO^-]$: les variations de k_{obs} en fonction de $[HO^-]$ devraient être représentées par une droite , ce qui n'est pas le cas .

III8. En appliquant la loi d'action des masses à l'équilibre rapidement atteint , on obtient :

$$K = \frac{[IP]}{[CoCl(NH_3)_5^{2+}][HO^-]}$$

Par ailleurs , en notant IR2 l'espèce $\{Co(OH)(NH_3)_5^{2+}Cl^-\}$, la conservation du cobalt s'écrit :

$$a = [CoCl(NH_3)_5^{2+}] + [IP] + [IR_2] = [CoCl(NH_3)_5^{2+}] + x + [IR_2]$$

Or , compte tenu des caractéristiques cinétiques des deux dernières étapes , on peut considérer que la concentration en IR2 est négligeable devant celle des autres espèces (*IR2 est un intermédiaire réactionnel auquel on pourrait appliquer l'AEQS*) . Ainsi

$$a \approx [CoCl(NH_3)_5^{2+}] + x \quad \text{et}$$

$$K = \frac{x}{(a-x)[HO^-]} \quad \text{ou} \quad x = \frac{aK[HO^-]}{1+K[HO^-]}$$

III9. D'une part les résultats expérimentaux permettent d'écrire la loi de vitesse $v = k_{obs} [CoCl(NH_3)_5^{2+}]$

Et d'après le mécanisme proposé , l'étape 2 étant l'étape cinétiquement déterminante , on a

$$v = v_2 = k [IP] = kx.$$

Enfin l'étude expérimentale a été réalisée pour des degrés d'avancement faibles , par conséquent on peut faire l'approximation que $[CoCl(NH_3)_5^{2+}] \approx [CoCl(NH_3)_5^{2+}]_0 = a$.

On obtient ainsi $k_{obs} a = k x$

III10. A partir des deux réponses précédentes :

$$k_{obs} = \frac{kx}{a} = \frac{kK[HO^-]}{1+K[HO^-]} \quad \text{et} \quad \frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{kK[HO^-]} + \frac{1}{k}$$

Si le mécanisme proposé est correct $1/k_{\text{obs}}$ est une fonction affine de $1/[HO^-]$, ce qui correspond à la figure 8. D'autre part $1/k =$ ordonnée à l'origine et $1/kK =$ coefficient directeur :

$$\boxed{k = 1 / \text{Ordonnée à l'origine} \quad K = \text{ordonnée à l'origine} / \text{coefficient directeur}}$$

III11. Pour le mécanisme $SN_1 CB$, en adoptant une démarche analogue, on obtient :

$$K = \frac{[CB]}{[CoCl(NH_3)_5^{2+}][HO^-]}$$

Conservation du cobalt : $a = [CoCl(NH_3)_5^{2+}] + [CB] + [IR_{2'}]$ avec $IR_{2'} = Co(NH_3)_4(NH_2)^{2+}$

On peut aussi faire l'approximation $[IR_{2'}]$ négligeable, d'où $[CoCl(NH_3)_5^{2+}] \approx a - [CB]$

Alors $[CB] = \frac{aK[HO^-]}{1 + K[HO^-]}$ ce qui conduirait aussi à $1/k_{\text{obs}}$ fonction affine de $1/[HO^-]$.

III12. Pour un mécanisme de type $SN_1 CB$ le rapport $[^{16}O]/[^{18}O]$ dans le complexe doit être le même que dans le solvant H_2O , ce qui conduit à $f = 1$

Pour un mécanisme de type $SN_2 IP$, le rapport $[^{16}O]/[^{18}O]$ dans le complexe doit être le même que pour HO^- .

$$\text{Alors } f = \frac{[^{16}O]/[^{18}O] \text{ dans le complexe}}{[^{16}O]/[^{18}O] \text{ dans } H_2O} = \frac{[^{16}O]/[^{18}O] \text{ dans } HO^-}{[^{16}O]/[^{18}O] \text{ dans } H_2O} = K_{ech} = 1,04 (\pm 0,03)$$

Ceci n'est pas du tout compatible avec $1,004 < f < 1,006$

Conclusion : **la valeur de f permet de privilégier le mécanisme $SN_1 CB$.**

Comme pour les réactions de SN vues sur les dérivés monohalogénés, les mécanismes SN_1 et SN_2 sont des mécanismes limite, ils peuvent se produire simultanément, ce qui permet d'interpréter que f n'est pas rigoureusement égale à 1.

III13. Dans un premier temps, il faut déterminer l'équation bilan de la réaction d'oxydation :

- la couleur verte montre l'oxydation du chrome (II) en chrome (III) et les spectres d'absorption montrent qu'il s'agit de l'ion $CrCl^{2+}$

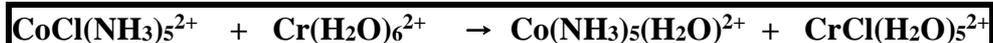
- le chlore présent dans $CrCl^{2+}$ ne provient que du complexe de cobalt initial : $CoCl(NH_3)_5^{2+}$

- il faut déterminer sous quelle forme est réduit le cobalt ... on conserve les ligands ammoniac fixés sur le cobalt.

D'autre part, les complexes les plus stables sont octaédriques, c'est-à-dire comportant 6 ligands monodentates, c'est bien le cas pour les réactifs $CoCl(NH_3)_5^{2+}$ et $Cr(H_2O)_6^{2+}$.

En conclusion, on propose les formules suivantes pour les produits : $CrCl(H_2O)_5^{2+}$ et $Co(NH_3)_5(H_2O)^{2+}$.

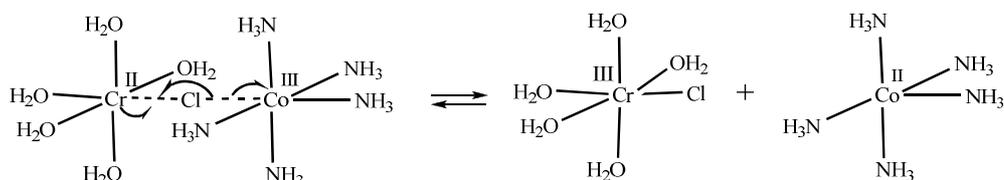
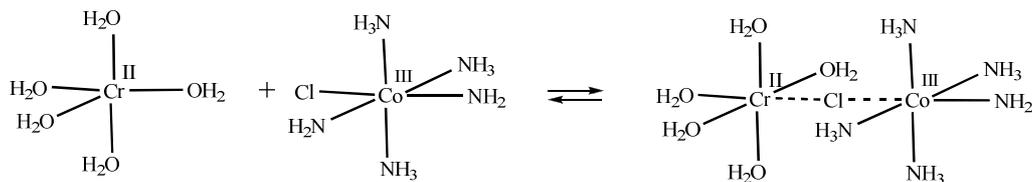
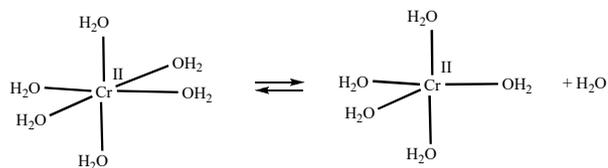
Ainsi l'équation bilan s'écrit :



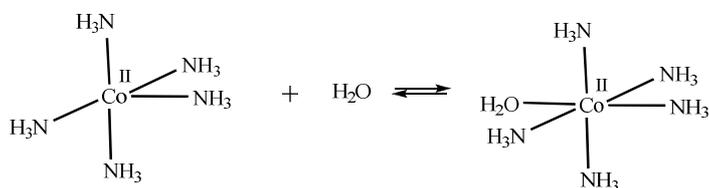
Proposition de mécanisme :

Ce mécanisme doit illustrer le transfert du chlore du cobalt au chrome ainsi qu'un échange d'électron entre les deux à l'origine du changement de leur degré d'oxydation.

Ainsi on peut proposer un intermédiaire où le chlore est fixé aux deux éléments métalliques, ce qui suppose au préalable un site de fixation vacant sur le chrome :



Transfert d'électron dans la sphère interne



III14. Pour la partie de la maille représentée (qui correspond à la moitié de la maille et qui peut être décrite comme 4 cubes d'arête $a/2$), on compte

$$- 4 * \left(8 * \frac{1}{8} + 6 * \frac{1}{2} \right) = 16 \text{ ions } O^{2-}$$

- 6 Co^{3+} situés sur les milieux des arêtes par cube d'arête $a/2$, soit $4 * 6 = 24$ mais ces sites ne comptent que pour $1/4$

2 Co^{3+} dans les sites octaédriques mis en évidence

En conclusion , $24/4 + 2 = 8$ sites octaédriques occupés et au total on en a 4 par cube d'arête $a/2$ soit $4*4=16$ sites disponibles : $8 / 16 = 1 / 2$ site octaédrique occupé.

- 4 ions Co^{2+} dans les sites tétraédriques représentés

Or pour un cube d'arête $a/2$, on compte 8 sites tétraédriques , soit un total de $4*8 = 32$ sites tétraédriques

En conclusion $4 / 32 = 1 / 8$ site tétraédrique occupé

III15. On considère la maille (c'est-à-dire le double de la structure représentée) comme échantillon . On compte

$$2*16 = 32 \text{ ions } O^{2-}$$

$$2 * \left[2 + 6 * 4 * \frac{1}{4} \right] = 16 \text{ ions } Co^{3+}$$

$$2*4 = 8 \text{ ions } Co^{2+}$$

Soit au total 32 ions O^{2-} et $16 + 8 = 24$ ions Cobalt (ce qui donne une formule $Co_{24}O_{32}$ compatible avec Co_3O_4 ...)

On en déduit l'expression de la masse volumique :

$$\rho_{Co_3O_4} = \frac{32M(O)+24M(Co)}{N_A a^3} = 8 \frac{M(Co_3O_4)}{N_A a^3}$$

A.N. $M(Co_3O_4) = 241 \text{ gmol}^{-1}$; $a = 808,4 \text{ pm}$

$$\rho_{Co_3O_4} = 6 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

III17. Le « rayon d'un site tétraédrique » n'est une expression à recommander ... Il s'agit ici d'évaluer le rayon d'une sphère pouvant se loger sans déformation dans un site tétraédrique (le terme recommandé par le programme est habitabilité..)

Un site tétraédrique délimité par 4 ions O^{2-} est inscrit dans un cube d'arête $a/4$ d'où $r_T + r_O = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{4} \sqrt{3} \right)$

A.N. $a = 808,4 \text{ pm}$, $r_O = 126 \text{ pm}$ **$r_T = 49 \text{ pm}$**

$r_T < r_{Co}$ tétraédrique : la structure telle qu'elle est décrite suppose une déformation .

Le calcul est basé sur un contact anion -cation comme pour une liaison ionique : on peut interpréter la possibilité d'insertion d'un ion cobalt par une liaison avec une certain caractère covalent .

III17 . La décomposition de l'oxyde Co_3O_4 se fait selon l'équation bilan :



La condition d'évolution dans le sens direct s'écrit $A > 0$ ou $\Delta_r G < 0$, en d'autres termes la température de décomposition spontanée est la température pour laquelle $\Delta_r G < 0$

Or $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + 0,5 RT \ln (P_{O_2}/P^\circ)$ et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

Ainsi la température de décomposition vérifie

$$T = \frac{-\Delta_r H^\circ}{0,5 R \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^\circ} \right) - \Delta_r S^\circ}$$

A.N. $\Delta_r H^\circ = +196 \text{ kJmol}^{-1}$ $\Delta_r S^\circ = 146,5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ $P(O_2)$ dans l'air = 0,2 bar

$$\mathbf{T = 1279 \text{ K}}$$

III18. On considère une particule sphérique de rayon r_0 , ce qui correspond à une masse $m_0 = \rho_{Co_3O_4} V_0$ avec $V_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3$

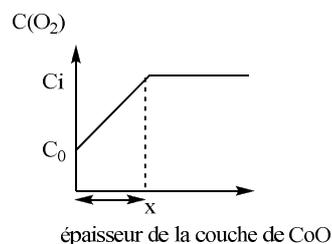
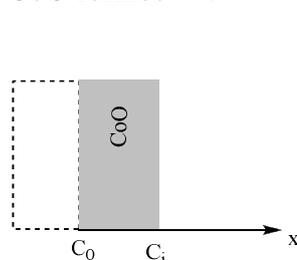
Après décomposition au bout d'une durée t , on fait l'hypothèse que l'on conserve une particule sphérique de rayon r , d'où une masse $m_t = \rho_{Co_3O_4} V_t$.

La fraction de Co_3O_4 converti s'exprime selon $\alpha = \frac{\text{quantité convertie}}{\text{quantité initiale}} = \frac{m_0 - m_t}{m_0}$

$$\text{Soit } \alpha = 1 - \frac{m_t}{m_0} = 1 - \frac{V_t}{V_0} = 1 - \left(\frac{r_t}{r_0} \right)^3 \quad \alpha = 1 - \left(\frac{r_0 - kt}{r_0} \right)^3$$

$$\text{Par conséquent : } 1 - \alpha = \left(\frac{r_0 - kt}{r_0} \right)^3 \quad \text{et} \quad \mathbf{kt = r_0 (1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})}$$

III19. La loi de Fick s'écrit $\vec{J}_{O_2} = -D \overrightarrow{\text{grad}}(O_2)$ et la diffusion de O_2 se produit dans la couche de CoO formée :



La quantité de matière qui traverse une section S pendant dt s'exprime selon $dn_{O_2} = JSdt$ et

$$\overrightarrow{\text{grad}}(O_2) = \frac{C_0 - C_i}{-x} \vec{e}_x$$

$$dn_{O_2} = -D \frac{C_0 - C_i}{x} S dt$$

La quantité de dioxygène créée à l'interface s'exprime selon $dn_{O_2} = -0,5 dn_{Co_3O_4}$

$$\text{Et } -dn_{Co_3O_4} = \frac{\rho_{Co_3O_4} S dx}{M_{Co_3O_4}} \quad (\text{volume de } Co_3O_4 \text{ perdu} = S dx)$$

D'où

$$0,5 \frac{\rho_{CO_3O_4} dx}{M_{CO_3O_4}} = -D \frac{C_0 - C_i}{x} S dt$$

$$\boxed{x dx = DM_{CO_3O_4} \frac{-C_0 + C_i}{0,5 \rho_{CO_3O_4}} dt}$$

Par intégration, on fait bien apparaître x^2 .

III20. Compte tenu des hypothèses introduites, l'épaisseur de la couche peut s'exprimer selon

$$x(t) = r_0 - r(t)$$

$$\text{Soit } (r_0 - r(t))^2 = k't \quad \text{ou} \quad \frac{r(t)}{r_0} = 1 - \frac{\sqrt{k't}}{r_0}$$

$$\text{En reprenant } \alpha = 1 - \left(\frac{r_t}{r_0}\right)^3, \text{ on obtient } \alpha = 1 - \left(1 - \frac{\sqrt{k't}}{r_0}\right)^3 \quad \text{et} \quad \boxed{k't = r_0 \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2}$$

$$\text{On pose : } f_2(\alpha) = r_0 \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right)^2$$

On devrait donc observer que $f_2(\alpha)$ est proportionnelle à t (droite passant par l'origine), ce qui n'est pas le cas : le modèle n'est pas validé .

Les hypothèses et en particulier celle approximant le volume de CoO crée égal au volume de CO_3O_4 est à remettre en cause (il faudrait que 3 moles de CoO occupent le meme volume que 1 mole de CO_3O_4)