

## E3A Chimie PC 2008 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Marc-Alexandre Schott (ENS Cachan) ; il a été relu par Thomas Tétart (ENS Cachan) et Mickaël Profeta (Professeur en CPGE).

---

Ce sujet comporte trois parties indépendantes.

- La première partie traite de la métallurgie du cobalt, à l'instar de la métallurgie du zinc traitée dans le programme. Cependant, cette étude du cas du cobalt est bien plus poussée. Une première sous-partie concerne le grillage sulfatant du minerai de cobalt et fait appel à des connaissances de thermochimie (grandeurs standard de réaction, constante d'équilibre, affinité chimique). L'électrolyse du sulfate de cobalt obtenu après le grillage est abordée dans la seconde sous-partie, à l'aide de la loi de Nernst et des courbes intensité-potentiel.
- La deuxième partie étudie l'aspect cinétique de la polymérisation du butadiène, catalysée par un sel de cobalt. L'ordre et la loi de vitesse de cette réaction y sont déterminés.
- Enfin, la dernière partie aborde quelques étapes de la synthèse de la cortisone. Elle fait appel à la notion d'orbitales frontières et à la réactivité des principales fonctions abordées dans le programme des deux années de classe préparatoire.

Le rapport du jury précise que le sujet est long (les meilleures copies n'en ont traité que les trois quarts), ce qui a été pris en compte dans la notation. Dans ses remarques générales, le rapport attire l'attention sur le fait que si « les copies sont en général bien présentées et aérées », « par contre l'orthographe et la syntaxe ont été jugées très approximatives ». En outre, « les unités sont parfois absentes, comme pour la tension d'électrolyse ; elles sont souvent fausses, comme pour la constante de vitesse, ou enfin, une unité est donnée au logarithme d'une valeur ». Écrire dans un français correct et ne pas négliger les unités : deux manières simples de sortir du lot et de séduire le correcteur.

## INDICATIONS

### Métallurgie du cobalt

- A.1.b Exprimer la constante d'équilibre de deux manières différentes.
- A.1.c Utiliser les deux expressions de la question précédente.
- A.3.c Pour déterminer la pente de la frontière, reprendre partiellement le raisonnement des questions A.1 et A.2.
- B.2.b Ne s'intéresser pour l'instant qu'à l'aspect thermodynamique.
- B.3.a Cette fois, tenir compte de l'aspect thermodynamique **et** de l'aspect cinétique.
- B.3.b Exprimer la différentielle de la charge en fonction de la différentielle de la quantité de matière dans la réaction d'électrolyse.
- B.3.c Pour la deuxième partie de la question, utiliser la question B.2.c.

### Cinétique de polymérisation du buta-1,3-diène

- A.2.a Écrire la loi de vitesse et en déduire l'expression de la concentration en monomère en fonction du temps puis l'expression du temps de demi-vie dans le cas d'un ordre 1.
- A.2.c Utiliser la loi de vitesse écrite à la question précédente.
- A.2.d Intégrer la loi de vitesse avec les valeurs obtenues à la question précédente.
- B.1.b Attention, la première étape est un équilibre,  $K_i$  est une constante d'équilibre et non une constante de vitesse.
  - B.2 Appliquer l'AEQS à tous les  $[C^*M_j]$  puis exprimer  $[C^*M_j]$  en fonction de la différence  $[C^*M_{j-1}] - [C^*M_j]$  et remplacer dans l'expression trouvée en B.1.b.

### Synthèse de la cortisone

- A.2.c Ne pas se laisser influencer par la représentation de **[B]** dans l'énoncé.
- A.3.c Lorsqu'il y a racémisation, il y a en général passage par un intermédiaire plan.
- A.4 Faire attention aux problèmes de régiosélectivité.
- B.3.a Pour le choix de l'acide faible, penser à regarder la molécule dans son entier, pas seulement la partie qui est modifiée à cette question.
- B.4.b S'inspirer de la question précédente.

## MÉTALLURGIE DU COBALT

### A. Grillage sulfatant du sulfure de cobalt

**A.1.a** Une réaction est dite exothermique lorsqu'elle cède de l'énergie thermique au milieu extérieur. Ceci se traduit par une valeur de  $\Delta_r H^\circ$  négative pour la réaction de la gauche vers la droite. Inversement, une réaction est dite endothermique lorsqu'elle reçoit de l'énergie thermique du milieu extérieur, ce qui se traduit par une valeur de  $\Delta_r H^\circ$  positive pour la réaction de la gauche vers la droite.

On se place ici dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, donc les grandeurs  $\Delta_r H_A^\circ$  et  $\Delta_r S_A^\circ$  sont considérées indépendantes de la température.  $\Delta_r G_A^\circ$  est alors une fonction affine de la température.

$$\Delta_r G_A^\circ = \Delta_r H_A^\circ - T \Delta_r S_A^\circ$$

Par identification avec l'expression numérique donnée de  $\Delta_r G_A^\circ$ , on trouve

$$\Delta_r H_A^\circ = -294\,400 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$$

Cette réaction est donc **exothermique**, elle cède de la chaleur au milieu extérieur, et si aucune précaution n'est prise la température du réacteur ne va cesser d'augmenter : il est donc nécessaire de contrôler la température du réacteur.

**A.1.b** La constante d'équilibre s'exprime de la façon suivante :

$$K_A^\circ = \prod_i (a_i)_{\text{éq}}^{\nu_i}$$

où  $(a_i)_{\text{éq}}$  est l'activité du constituant à l'équilibre et  $\nu_i$  est son coefficient stœchiométrique algébrique (positif pour un produit, négatif pour un réactif), ce qui donne

$$K_A^\circ = \frac{(a_{\text{SO}_2(\text{g})})_{\text{éq}}^{16/25} (a_{\text{CoO}(\text{s})})_{\text{éq}}^{18/25}}{(a_{\text{Co}_9\text{S}_8(\text{s})})_{\text{éq}}^{2/25} (a_{\text{O}_2(\text{g})})_{\text{éq}}^1}$$

On a pour les deux solides  $(a_i)_{\text{éq}} = 1$  et pour les deux gaz  $(a_i)_{\text{éq}} = \frac{(p_i)_{\text{éq}}}{p^\circ}$ .

Dans le cas présent, on obtient donc

$$K_A^\circ = \frac{p(\text{SO}_2)_{\text{éq}}^{16/25} (p^\circ)^{9/25}}{p(\text{O}_2)_{\text{éq}}}$$

Mais les pressions des gaz à l'équilibre ne sont pas connues. C'est pourquoi pour calculer  $K_A^\circ$  utilisons la relation

$$\Delta_r G_A^\circ(T) = -RT \ln \left( K_A^\circ(T) \right)$$

et donc

$$K_A^\circ(T) = \exp \left( \frac{-\Delta_r G_A^\circ(T)}{RT} \right)$$

En injectant l'expression de  $\Delta_r G_A^\circ(T)$  fournie et avec  $T = 950 \text{ K}$ ,

Application numérique :

$$K_A^\circ = 7,87 \cdot 10^{13}$$

**A.1.c** À l'équilibre chimique à 950 K, la relation montrée à la question précédente est vraie (avec pour  $K_A^\circ$  la valeur déterminée ci-dessus)

$$K_A^\circ = \frac{p(\text{SO}_2)_{\text{éq}}^{16/25} (p^\circ)^{9/25}}{p(\text{O}_2)_{\text{éq}}}$$

En prenant le logarithme de cette expression, il vient

$$\log K_A^\circ = \log \left( \frac{p(\text{SO}_2)_{\text{éq}}^{16/25} (p^\circ)^{9/25}}{p(\text{O}_2)_{\text{éq}}} \right)$$

soit 
$$\log K_A^\circ = \frac{16}{25} \log p(\text{SO}_2)_{\text{éq}} + \frac{9}{25} \log p^\circ - \log p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$$

donc 
$$\log p(\text{SO}_2)_{\text{éq}} = \frac{25}{16} \log K_A^\circ + \frac{25}{16} \log p(\text{O}_2)_{\text{éq}} - \frac{9}{16} \log(p^\circ)$$

Or les pressions sont exprimées en bar et  $p^\circ = 1$  bar, donc  $\log(p^\circ) = 0$ . Par conséquent, il reste

$$\log p(\text{SO}_2)_{\text{éq}} = \frac{25}{16} \log K_A^\circ + \frac{25}{16} \log p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$$

Par identification avec l'expression  $\log p(\text{SO}_2)_{\text{éq}} = a + b \log p(\text{O}_2)_{\text{éq}}$ , on obtient

$$a = \frac{25}{16} \log K_A^\circ = 21,7 \quad \text{et} \quad b = \frac{25}{16}$$

**A.1.d** L'affinité chimique de la réaction [A] s'écrit :

$$\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_A^\circ - RT \ln Q$$

avec  $\mathcal{A}_A^\circ$  l'affinité chimique standard de la réaction telle que

$$\mathcal{A}_A^\circ = -\Delta_r G_A^\circ = RT \ln K_A^\circ = RT \ln \prod_i (a_i)_{\text{éq}}^{\nu_i}$$

et  $Q$  le quotient de réaction, qui a la même expression que  $K_A^\circ$  mais avec les activités hors équilibre

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Ainsi, on écrit 
$$\mathcal{A}_A = RT \ln \frac{\prod_i (a_i)_{\text{éq}}^{\nu_i}}{\prod_i a_i^{\nu_i}}$$

Après conversion du logarithme népérien en logarithme décimal avec la formule donnée dans l'énoncé, on obtient finalement :

$$\mathcal{A}_A = 2,3 RT \log \left[ \left( \frac{p(\text{SO}_2)_{\text{éq}}}{p(\text{SO}_2)} \right)^{16/25} \frac{p(\text{O}_2)}{p(\text{O}_2)_{\text{éq}}} \right]$$

L'énoncé demande de tracer la droite A, qui ne représente pas l'affinité chimique  $\mathcal{A}_A$  quelles que soient les pressions partielles de dioxygène et de dioxyde de soufre (la relation que l'on vient d'établir n'est pas affine!). Cette droite représente en fait les points d'équilibre, où l'affinité chimique de la réaction est nulle, et dont l'équation  $\log p(\text{SO}_2) = 25/16 \log K_A^\circ + 25/16 \log p(\text{O}_2)$  a été déterminée à la question précédente.