

INSTRUCTIONS



- Cette épreuve comporte deux parties indépendantes.
 - *La première partie (chimie inorganique) comporte 12 pages (p1-p12).*
 - *La deuxième partie (chimie organique) comporte 10 pages (p13-p22).*
- *Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.*
- *Seul l'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.*
- *Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.*
- *En cas de besoin utiliser les pages vides en fin du cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.*

PARTIE I : CHIMIE INORGANIQUE



BAREME

Problème I	3,375 pts
Problème II	3,500 pts
Problème III	3,125 pts

DONNEES RELATIVES A L'ENSEMBLE DU SUJET (CHIMIE INORGANIQUE)

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Masses molaires (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de l'or : $\text{Au} = 197$ et du chrome : $\text{Cr} = 52$.

Electronégativités selon Pauling de l'or : $\text{Au} = 2,54$ et de l'oxygène $\text{O} = 3,44$.

Masse volumique de l'or solide : $\rho = 19,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Paramètre de la maille cubique de l'or : $a = 4,08 \text{ \AA}$.

A 298 K :

Potentiels standard d'oxydoréduction :

Couple	E° (V)
$\text{Au}^+/\text{Au}_{(\text{sd})}$	1,692
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+$	1,401
$\text{Au}_2\text{O}_{3(\text{sd})}/\text{Au}^+$	1,422
$\text{AuO}_{2(\text{sd})}/\text{Au}_2\text{O}_{3(\text{sd})}$	2,465
$\text{Au}_2\text{O}_{3(\text{sd})}/\text{Au}_{(\text{sd})}$	1,511

$$\frac{R \times T}{F} \times \text{Ln}(x) = 0,06 \times \log_{10}(x) \text{ (Volt)}$$

En cristallographie les nombres négatifs sont notés avec une barre dessus. Exemple : $-5 = \bar{5}$

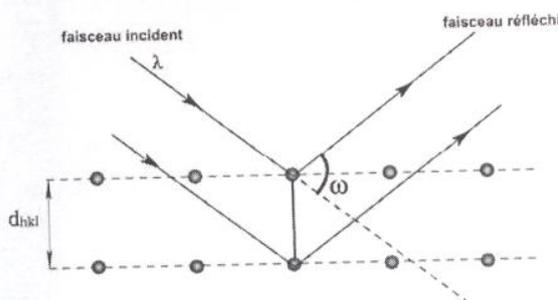
PROBLEME I : CRISTALLOGRAPHIE

CRISTAUX METALLIQUES

1) Ecrire la relation de Bragg et préciser la signification de chaque terme.

2) Donner la relation qui permet le calcul de la distance entre deux plans réticulaires consécutifs en fonction du paramètre « a » d'une maille cubique.

3) L'or cristallise dans une structure cubique. La diffraction d'un rayonnement X de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ sur l'élément « Au » donne une réflexion du premier ordre pour la famille de plans (111) avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égal à $\omega = 38,14^\circ$. Donner l'expression puis calculer le paramètre « a » de maille.



4) Quel est le mode de réseau de l'or ?

5) En déduire le rayon métallique de l'or.

6) Préciser les coordonnées réduites des plus grands sites dans la maille de l'or.

LES ALLIAGES

7) On remplace tous les atomes d'or « Au » qui n'occupent pas les sommets du cube par des atomes d'un élément « X ».

7.1) Comment appelle-t-on ce genre d'alliage ?

7.2) Représenter la maille de l'alliage et son contenu.

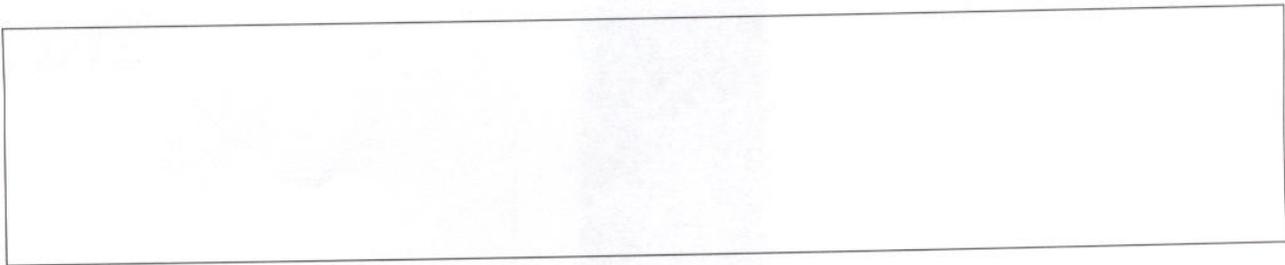
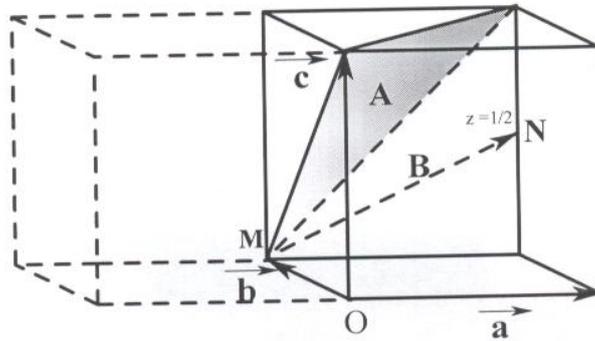


7.3) Déterminer la formule chimique de cet alliage.

7.4) Quel est le rayon maximum de « X » pour lequel les atomes d'or deviennent tangents ?

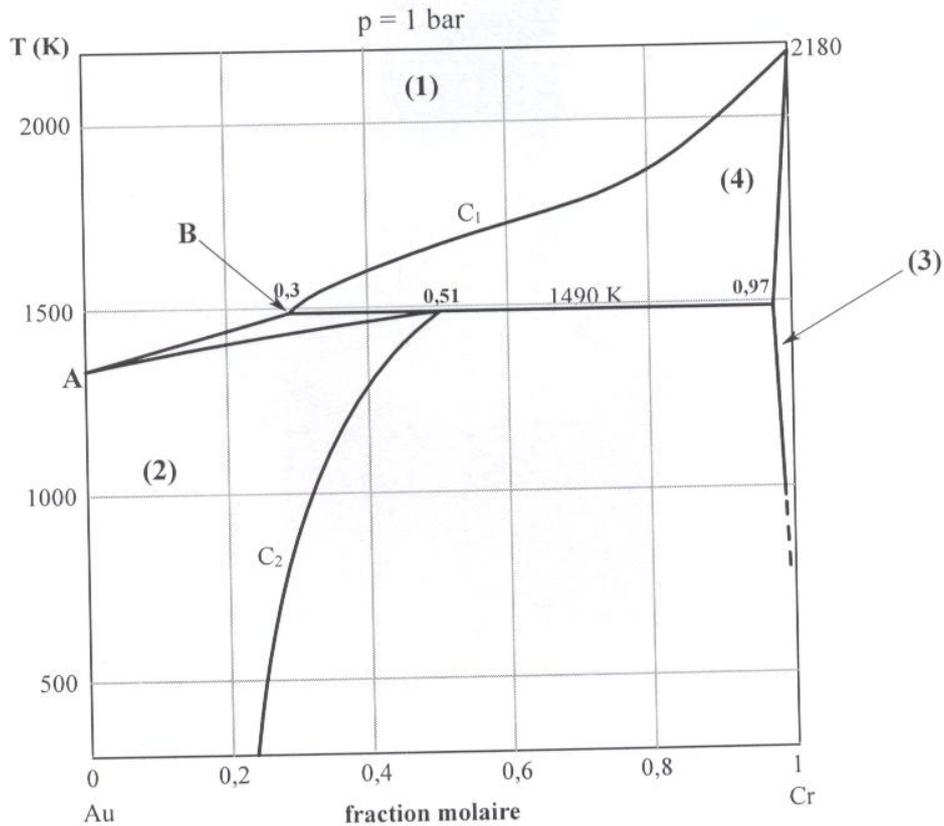
PLANS RETICULAIRES ET RANGEES

Dans la figure ci-dessous on a représenté une maille cubique. Nommer le plan réticulaire A (hkl) et la rangée B [uvw].



PROBLEME II : DIAGRAMME BINAIRE OR-CHROME

On considère le diagramme isobare solide-liquide du binaire Au-Cr :



1) Indiquer les phases existantes dans les domaines (1), (2), (3) et (4).

Domaine (1) :

Domaine (2) :

Domaine (3) :

Domaine (4) :



2) Que représentent les points A et B sur le diagramme ?

Le point A :

Le point B :

3) Nommer les courbes C_1 et C_2 sur le diagramme.

Courbe C_1 :

Courbe C_2 :

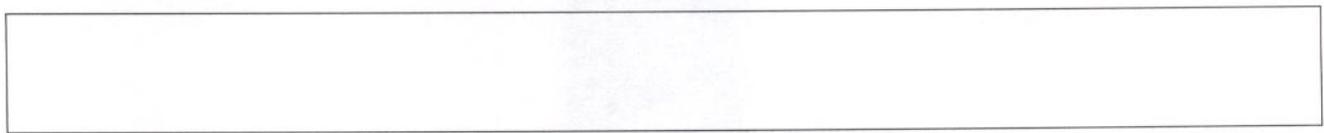
4) Calculer la masse de chrome qu'il faut ajouter à 1g d'or pour obtenir un mélange de fraction molaire $x_{Cr} = 0,4$.

Large empty rectangular box for the student's answer to question 4.

5) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement de 2000 K jusqu'à 1000 K pour un mélange 40% molaire en Cr.



6) Nommer et écrire l'équation de la transformation qui a lieu à 1490 K.

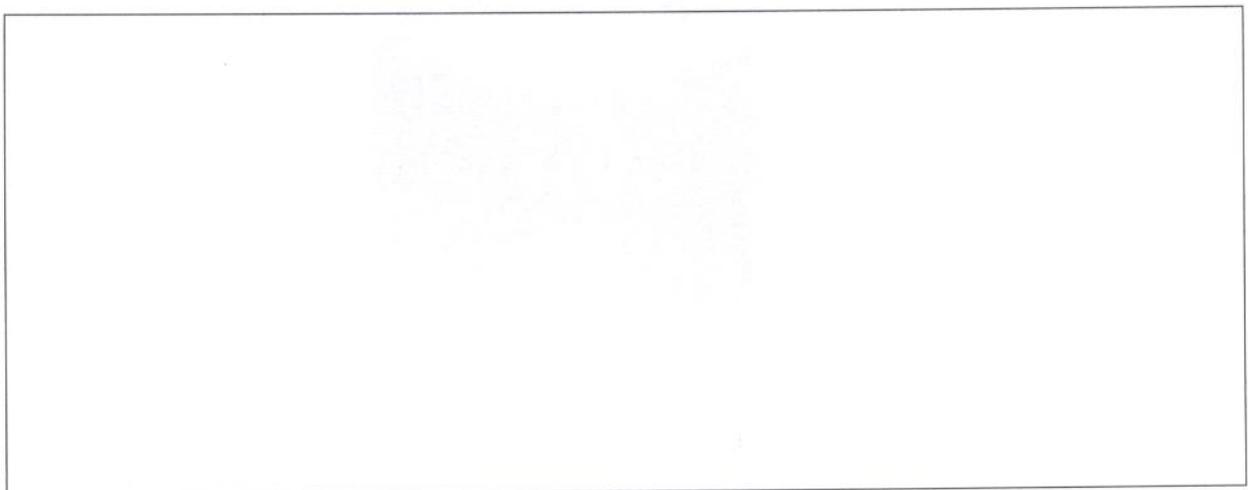


7) Une **mole** du mélange solide de composition 60% molaire en Cr initialement à 500 K, est chauffée, à pression constante, jusqu'à 1490 K. Il apparaît alors 0,05 mol de liquide.

7.a) Donner l'expression de la fraction molaire globale en Cr du mélange initial.



7.b) Donner les compositions des phases en équilibre à 1490 K.



7.c) Donner la nouvelle expression de la fraction molaire globale en Cr du mélange à 1490 K.



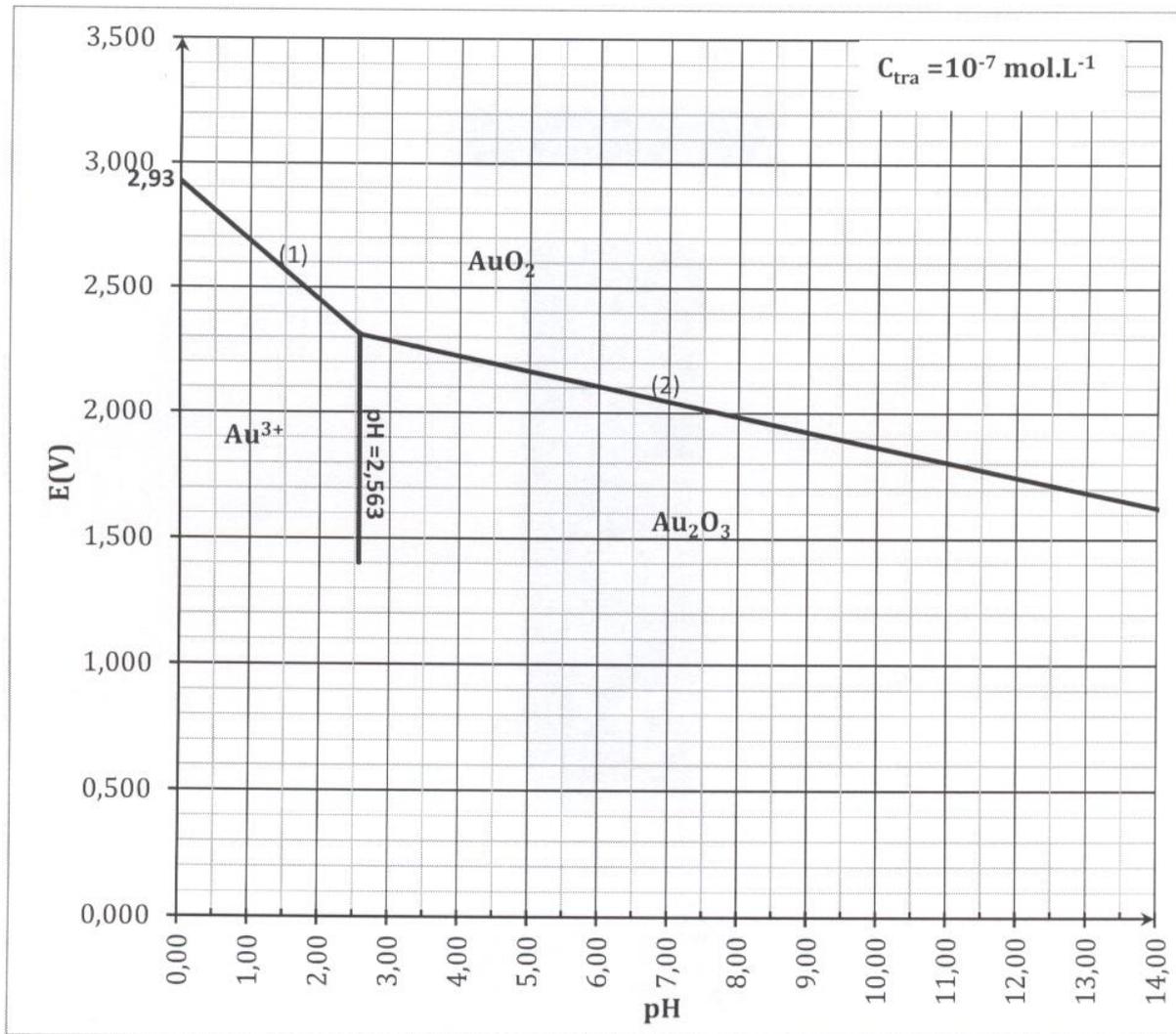
7.d) Déterminer les quantités (en mole) des phases présentes à 1490 K.

PROBLEME III : DIAGRAMME E-PH DE L'OR

CONSTRUCTION DU DIAGRAMME

On se propose de compléter la construction du diagramme potentiel-pH de l'or « Au » représenté sur la figure ci-dessous.

On se limite aux espèces suivantes : $\text{Au}_{(sd)}$, Au^+ , Au^{3+} , $\text{Au}_2\text{O}_3_{(sd)}$ et $\text{AuO}_2_{(sd)}$.



Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

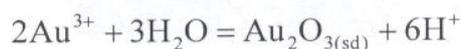
- La concentration totale en élément Au dissous est égale à la concentration du tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.
- A la frontière séparant les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques en élément Au sont égales.

1) Déterminer les degrés d'oxydation de l'or dans les espèces suivantes : $\text{Au}_{(sd)}$, $\text{Au}_2\text{O}_{3(sd)}$ et $\text{AuO}_{2(sd)}$.



2) En utilisant des valeurs numériques lues sur le diagramme et éventuellement certaines des données fournies :

2.a) Etablir l'expression de la constante d'équilibre K_{298K}^0 de la réaction ci-dessous en fonction de pH et C_{tra} .



2.b) Calculer sa valeur.

2.c) Déterminer la valeur du potentiel standard d'électrode E_1^0 du couple $\text{AuO}_{2(sd)} / \text{Au}^{3+}$.

3) Etablir les équations $E = f(pH)$ des courbes frontières qui manquent et compléter (tracer les courbes et indexer) **le diagramme ci-dessus**.



ETUDE DE LA DISMUTATION :

4) Montrer que l'espèce Au^+ se dismute dans un domaine de pH qu'on déterminera.

5) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dismutation de Au^+ .

6) Etablir l'expression de E du nouveau couple en fonction du pH.

7) Tracer les droites correspondantes sur le diagramme de la figure ci-dessous et préciser les domaines de prédominance ou d'existence de chaque espèce.

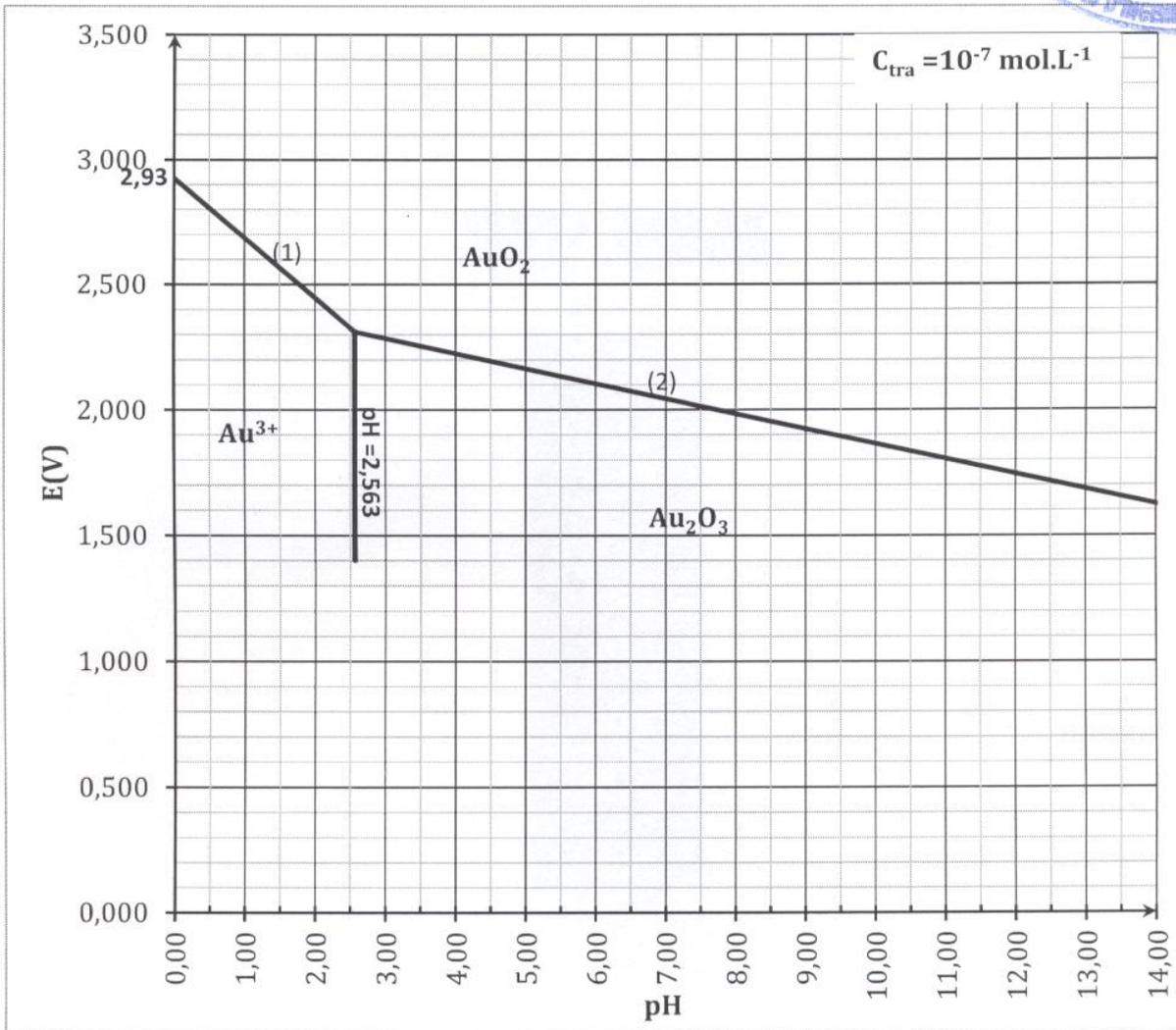


Diagramme tenant compte de la dismutation

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE