

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	$E^\circ \text{ (V)}$
$\text{Au}^+/\text{Au}_{(\text{sd})}$	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

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

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.

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = n_D \times \lambda$$

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires consécutifs de la famille $\langle hkl \rangle$

θ_{hkl} : l'angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires (hkl).

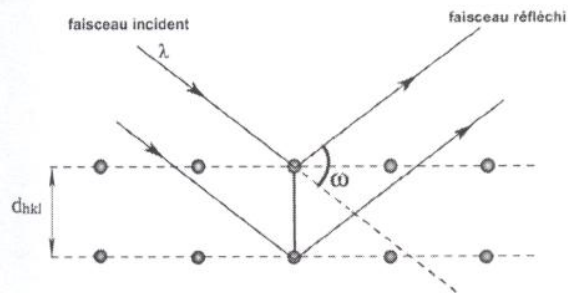
n_D : ordre de diffraction.

λ : longueur d'onde du RX.

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.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

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.



$$a = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times \sin(\omega/2)} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

$$a = \frac{1,54}{2 \times \sin(19,07)} \times \sqrt{3} = 4,08 \text{ \AA}$$

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

$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Au}) \times M_{\text{Au}}}{N_A \times a^3}$$

$$n_{\text{atom}}(\text{Au}) = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_{\text{Au}}}$$

$$n_{\text{atom}}(\text{Au}) = \frac{19,3 \times 6,023 \times 10^{23} \times (4,08 \times 10^{-8})^3}{197} \approx 4 \rightarrow \text{mode (F)}$$

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

Dans un réseau cubique à faces centrées, les atomes d'or sont tangents suivant la diagonale d'une face du cube :

$$a \times \sqrt{2} = 4 \times r_{\text{Au}}$$

$$r_{\text{Au}} = \frac{a \times \sqrt{2}}{4} = \frac{4,08 \times \sqrt{2}}{4} = 1,44 \text{ \AA}$$

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

Les sites octaédrique sont les plus grands :

$$\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right); \left(0, \frac{1}{2}, 0\right); \left(0, 0, \frac{1}{2}\right) \text{ et } \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$



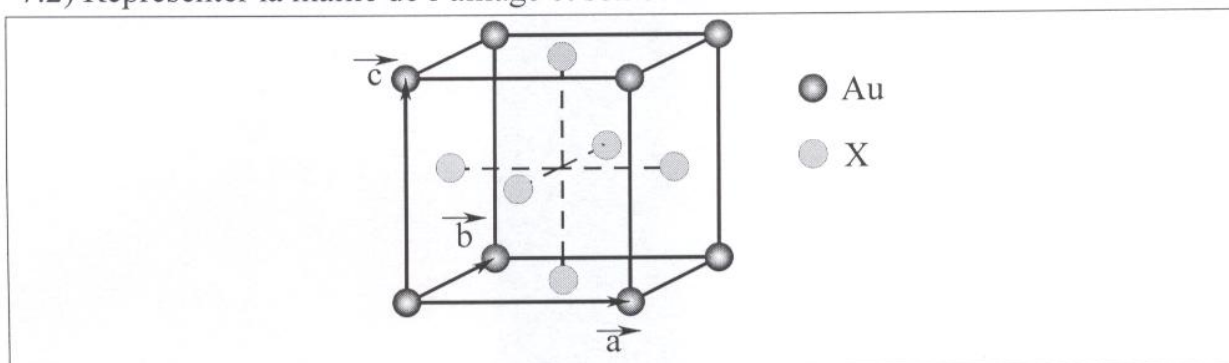
LES ALLIAGES

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 ?

Alliage de substitution

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



7.3) Déterminer la formule chimique de cet alliage.

La formule générale d'une solution solide de substitution : $\text{Au}_{(1-v)}\text{X}_v$

$$n_{\text{atom}}(\text{Au}) + n_{\text{atom}}(\text{X}) = 4 \quad (\text{CFC})$$

$$n_{\text{atom}}(\text{Au}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$x_{\text{X}} = \frac{n_{\text{X}}}{n_{\text{X}} + n_{\text{Au}}} = \frac{n_{\text{atom}}(\text{X})}{n_{\text{atom}}(\text{X}) + n_{\text{atom}}(\text{Au})} = v = \frac{3}{4} = 0,75$$

D'où la formule : $\text{Au}_{0,25}\text{X}_{0,75}$ ou bien AuX_3

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

Les atomes d'or sont tangents : $a' = 2 \times r_{\text{Au}}$

En plus : $a' \times \sqrt{2} = 2 \times (r_{\text{X}} + r_{\text{Au}})$

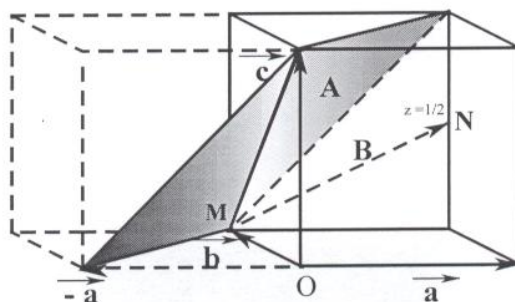
$$r_{\text{X}} = \frac{a' \times \sqrt{2}}{2} - r_{\text{Au}}$$

$$r_{\text{X}} = (\sqrt{2} - 1) \times r_{\text{Au}} = 0,414 \times r_{\text{Au}}$$

$$r_{\text{X}} = 0,414 \times 1,44 = 0,596 \text{ \AA}$$

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].



Le plan A, coupe l'axe des x en -1, l'axe des y en 1 et l'axe des z en 1 : Plan $(\bar{1}11)$

Ou bien $(1\bar{1}\bar{1})$

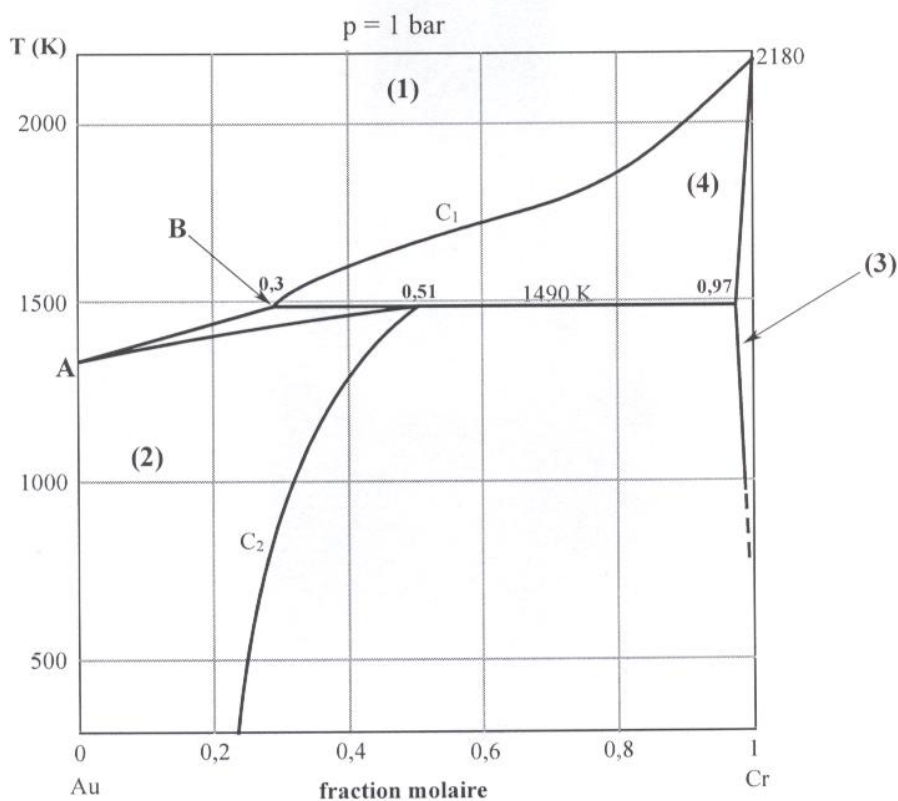
Rangée B :

$$\overrightarrow{MN} = \overrightarrow{MO} + \overrightarrow{ON} = -\vec{b} + \left(\vec{a} + \vec{b} + \frac{1}{2}\vec{c} \right) = \vec{a} + \frac{1}{2}\vec{c}$$

C'est la rangée : [201]

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) : liquide

Domaine (2) : solution riche en Au : S_α .

Domaine (3) : solution riche en Cr : S_β

Domaine (4) : liquide et S_β



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

Le point A : température de fusion standard de Au.

Le point B : point péritectique.

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

Courbe C_1 : liquidus.

Courbe C_2 : courbe de solubilité de Cr dans Au.

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

$$x_{Cr} = \frac{n_{Cr}}{n_{Cr} + n_{Au}}$$

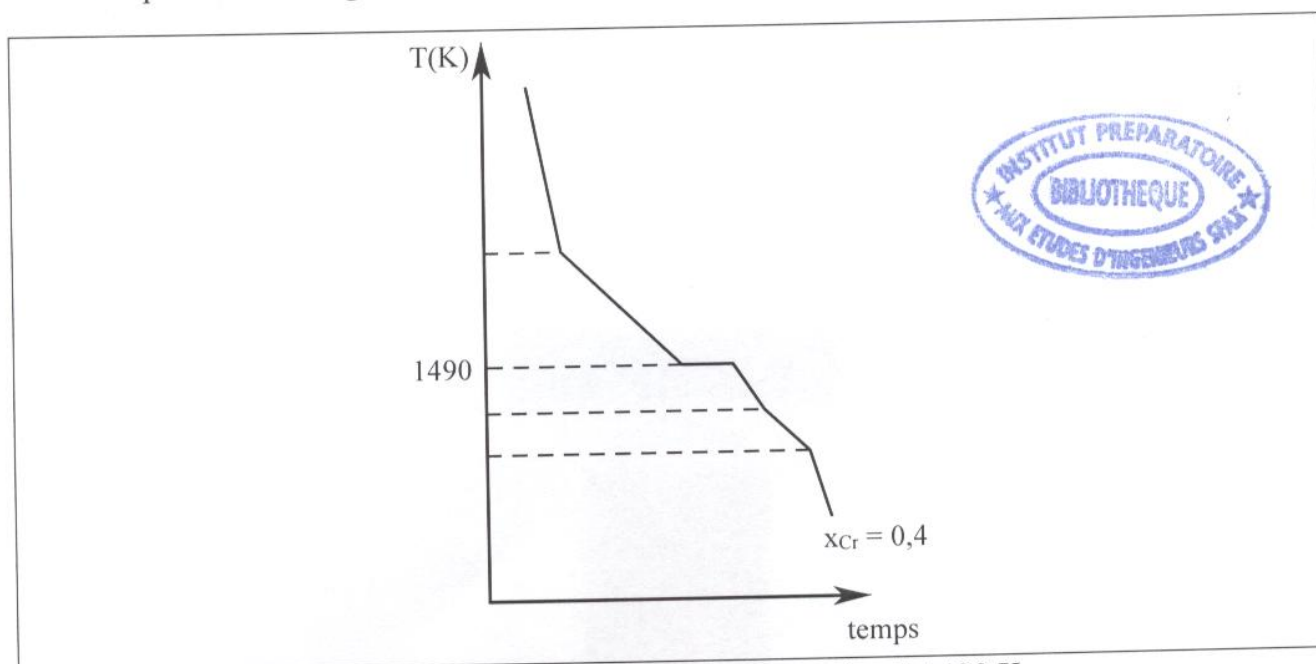
$$x_{Cr} = \frac{m_{Cr}}{m_{Cr} + \frac{M_{Cr}}{M_{Au}} \times m_{Au}} = 0,4$$

$$\frac{m_{Cr}}{\left(m_{Cr} + \frac{52}{197} \times 1\right)} = 0,4$$

$$m_{Cr} = 0,4 \times \left(m_{Cr} + \frac{52}{197} \times 1\right)$$

$$m_{Cr} = \frac{52 \times 0,4}{197 \times (1 - 0,4)} = 0,18 \text{ g}$$

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.

Transformation **péritectique** : liquide(B) + $S_\beta = S_\alpha$

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.

$$x_{Cr}^{glob} = \frac{n_{Cr}^\alpha + n_{Cr}^\beta}{n^\alpha + n^\beta}$$

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

A 1490 K, trois phases sont en équilibre : S_α , S_β et liquide(B)

$$x_{Cr}^\alpha = 0,51$$

$$x_{Cr}^\beta = 0,97$$

$$x_{Cr}^{liq} = 0,30$$

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

$$x_{Cr}^{glob} = \frac{n_{Cr}^{\alpha} + n_{Cr}^{\beta} + n_{Cr}^{liq}}{n^{\alpha} + n^{\beta} + n^{liq}} = 0,6$$



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

Pour la phase liquide : $n^{liq} = 0,05 \text{ mol}$

$$n^{\alpha} + n^{\beta} + n^L = 1 \text{ mol}$$

$$n_{Cr}^{\alpha} + n_{Cr}^{\beta} + n_{Cr}^{liq(B)} = 0,6$$

$$n_{Cr}^{\alpha} = x_{Cr}^{\alpha} \times n^{\alpha}$$

$$n_{Cr}^{\beta} = x_{Cr}^{\beta} \times n^{\beta}$$

$$n_{Cr}^{liq} = x_{Cr}^{liq} \times n^{liq}$$

$$0,6 = x_{Cr}^{\alpha} \times n^{\alpha} + x_{Cr}^{\beta} \times n^{\beta} + x_{Cr}^{liq} \times n^{liq}$$

$$0,6 = x_{Cr}^{\alpha} \times n^{\alpha} + x_{Cr}^{\beta} \times n^{\beta} + x_{Cr}^{liq} \times 0,05$$

$$n^{\alpha} + n^{\beta} + n^L = 1 \text{ mol}$$

$$n^{\alpha} + n^{\beta} + 0,05 = 1 \text{ mol} \Rightarrow n^{\alpha} + n^{\beta} = 0,95$$

Il suffit de résoudre le système d'équation :

$$\begin{cases} 0,6 = x_{Cr}^{\alpha} \times n^{\alpha} + x_{Cr}^{\beta} \times n^{\beta} + x_{Cr}^{liq} \times 0,05 \\ n^{\alpha} + n^{\beta} = 0,95 \end{cases}$$

$$n^{\alpha} = 0,73 \text{ mol}$$

$$n^{\beta} = 0,22 \text{ mol}$$

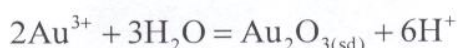
1) Déterminer les degrés d'oxydation de l'or dans les espèces suivantes : $\text{Au}_{(\text{sd})}$, $\text{Au}_2\text{O}_{3(\text{sd})}$ et $\text{AuO}_{2(\text{sd})}$.

Au : d.o (Au) = 0
 Au_2O_3 : d.o (Au) = III
 AuO_2 : d.o (Au) = IV



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 $K_{298\text{K}}^0$ de la réaction ci-dessous en fonction de pH et C_{tra} .



A l'équilibre : $K_{298\text{K}}^0 = \frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Au}^{3+}]^2}$

$$-\log_{10}(K_{298\text{K}}^0) = -\log_{10}([\text{H}^+]^6) + \log_{10}([\text{Au}^{3+}]^2)$$

$$\text{p}K_{298\text{K}}^0 = 6 \times \text{pH} + 2 \times \log_{10}(C_{\text{tra}})$$

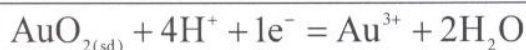
$$K_{298\text{K}}^0 = 10^{-(6 \times \text{pH} + 2 \times \log_{10}(C_{\text{tra}}))}$$

2.b) Calculer sa valeur.

$$\text{p}K_{298\text{K}}^0 = 6 \times 2,563 + 2 \times \log_{10}(10^{-7}) = 1,38$$

$$K_{298\text{K}}^0 = 10^{-1,38} = 0,042$$

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



$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Au}^{3+}]} \right)$$

$$E_1 = E_1^0 - 0,06 \times \log_{10}(C_{\text{tra}}) - 0,24 \times \text{pH}$$

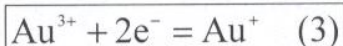
$$2,93 = E_1^0 - 0,06 \times \log_{10}(10^{-7}) - 0,24 \times 0$$

$$2,93 = E_1^0 + 0,42$$

$$E_1^0 = 2,93 - 0,42 = 2,51 \text{ V}$$

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

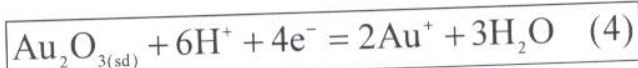
Couple (3) :



$$E_3 = E_3^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{Au}^{3+}]}{[\text{Au}^+]} \right)$$

$$E_3 = E_3^0 = 1,401 \text{ V}$$

Couple (4) :



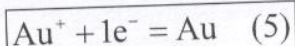
$$E_4 = E_4^0 + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]^6}{[\text{Au}^+]^2} \right)$$

$$E_4 = E_4^0 - 0,03 \times \log_{10}(C_{\text{tra}}) - 0,09 \times \text{pH}$$

$$E_4 = 1,422 + 0,21 - 0,09 \times \text{pH}$$

$$E_4 = 1,632 - 0,09 \times \text{pH}$$

Couple (5) :



$$E_5 = E_5^0 + 0,06 \times \log_{10}([\text{Au}^+])$$

$$E_5 = E_5^0 + 0,06 \times \log_{10}(C_{\text{tra}})$$

$$E_5 = 1,692 - 0,42 = 1,272 \text{ V}$$

ETUDE DE LA DISMUTATION :

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

Au^+ présente deux domaines de stabilités.

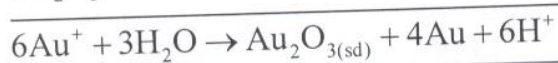
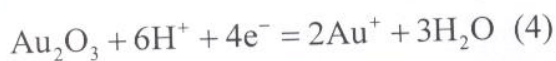
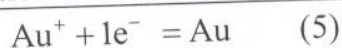
Les deux droites E_4 et E_5 se coupent à $\text{pH}_{\text{dism}} : E_4 = E_5$

$$1,632 - 0,09 \times \text{pH}_{\text{dism}} = 1,272$$

$$\text{pH}_{\text{dism}} = \frac{1,632 - 1,272}{0,09} = 4$$

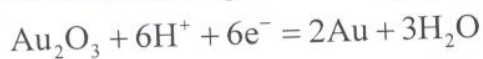
La réaction de dismutation de l'or se produit pour les valeurs de $\text{pH} > 4$.

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.

Le nouveau couple est : $\text{Au}_2\text{O}_3 / \text{Au}$



$$E = E^0 + \frac{0,06}{6} \times \log_{10}([\text{H}^+]^6)$$

$$E = 1,511 - 0,06 \times \text{pH}$$



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.

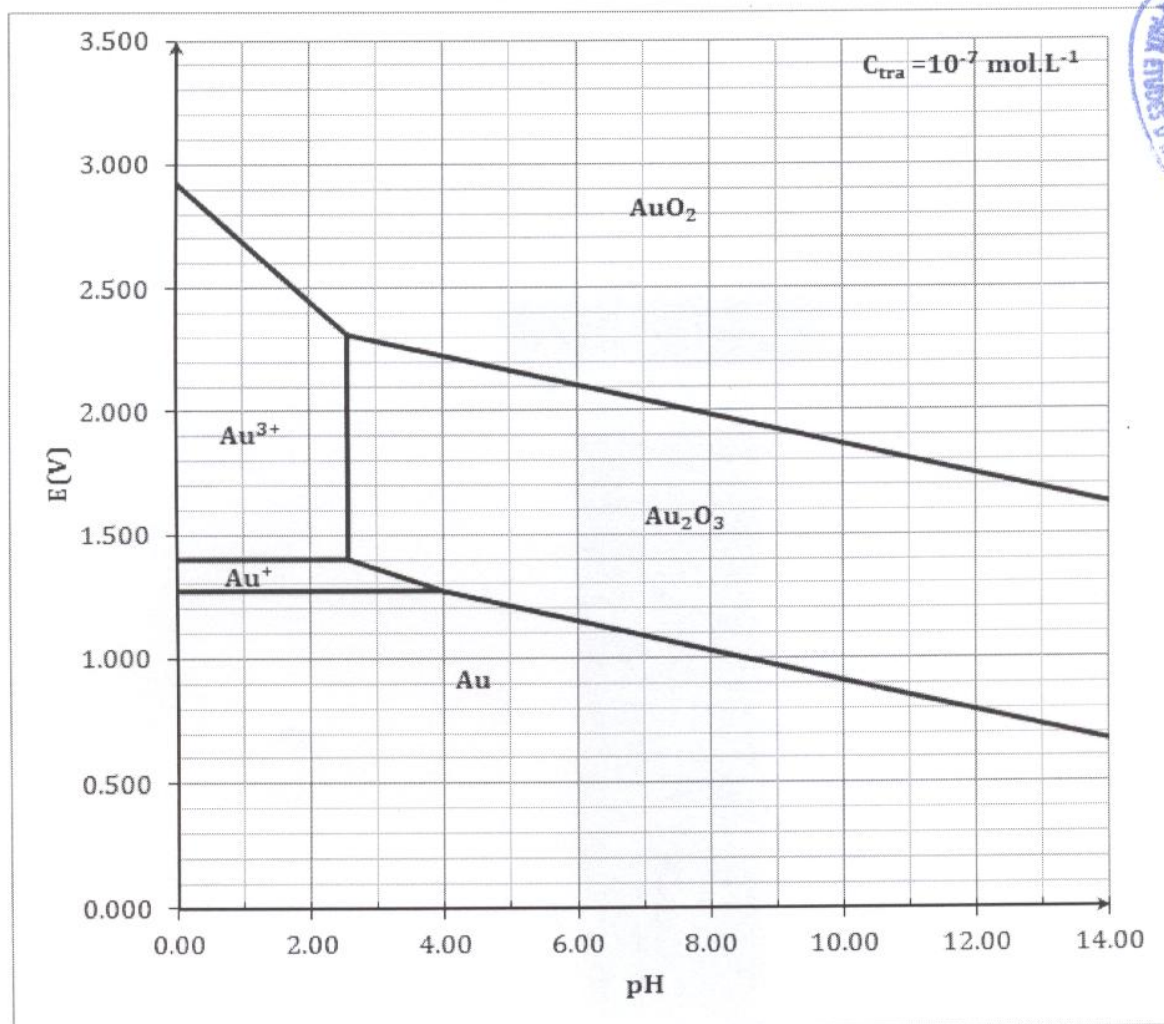


Diagramme tenant compte de la dismutation

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE