

Corrigé de l'épreuve A de l'agrégation de Physique-Chimie option Chimie année 2022

Ce corrigé est proposé par Marie Lucas et Raphaël Rullan. Si vous voyez des erreurs, envoyez un mail à agregationchimie#free.fr avec un @ à la place du #. J'essaierai de les corriger le plus vite possible. Vous pouvez également contacter les auteurs de la correction aux adresses suivantes : marie.lucas1#ens-lyon.fr ou raphael.rullan#ens-lyon.fr (avec un @ à la place du #)

Cette correction est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 3.0 non transposé.

1 De l'alchimie à la chimie

1.1 Étude du procédé de fabrication de l'élixir philosophal

- * Citer les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de plomb.

Solution: La configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental est établie en appliquant le principe de stabilité maximale : l'état fondamental correspond à l'état d'énergie minimale. On remplit donc les orbitales atomiques par énergie croissante. L'ordre d'énergie croissante est donnée par la règle de Kleshkovski : il correspond aux $(n + \ell)$ croissants. Lors du remplissage, on ne met que deux électrons par orbitale, c'est le principe d'exclusion de Pauli.

Le plomb métallique a pour numéro atomique $Z = 82$. Sa configuration électronique est alors $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^6 6p^2$.

Commentaire du jury : concernant l'établissement de la configuration électronique de l'atome de plomb dans son état fondamental après avoir cité les règles utilisées. Cependant, lorsqu'elles sont énoncées, les règles d'établissement d'une configuration électronique sont souvent formulées de façon maladroite ou avec un vocabulaire inadapté

- * En déduire les principaux états d'oxydation du plomb.

Solution: Les principaux états d'oxydations du plomb correspondent aux états excités dont une ou plusieurs sous-couches électroniques de valence sont vides. On a alors les degrés d'oxydation +II et +IV qui correspondent respectivement aux configurations électroniques de valence $6s^2 6p^0$ et $6s^0 6p^0$.

- * Attribuer à chaque domaine du diagramme potentiel-pH précédent la formule d'une des espèces chimiques contenant l'élément plomb. Justifier.

Solution: Classons les différentes espèces chimiques par degré d'oxydation et par acidité.

Commentaire du jury : L'attribution des domaines du diagramme E-pH (Q3) a été bien traitée par la majorité des candidats ; cependant des candidats élargissent la notion de nombre d'oxydation d'un élément chimique en mentionnant de manière erronée le nombre d'oxydation d'une entité chimique (confusion avec la charge électrique de l'entité chimique).

	+IV	PbO _{2(s)}	PbO ₃ ²⁻ (aq)	
	+8/3	Pb ₃ O _{4(s)}		
↑ d.o.	+II	Pb ²⁺ (aq)	PbO(s)	HPbO ₂ ⁻ (aq)
	0	Pb(s)		
		→ pH		

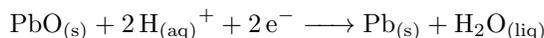
TABLE 1 – Diagramme prévisionnel du Plomb

A	Pb _(s)
B	Pb _(aq) ²⁺
C	PbO _{2(s)}
D	PbO _{3(aq)} ²⁻
E	HPbO _{2(aq)} ⁻
F	Pb ₃ O _{4(s)}

Par identification, on a alors :

4. * Déterminer théoriquement la valeur de la pente de la droite frontière entre les domaines de PbO(s) et Pb(s), ainsi que les valeurs de pH limites du domaine d'existence de PbO(s).

Solution: Commençons par écrire la demi-équation correspondante :



On peut alors écrire l'équation de Nernst pour le couple PbO/Pb.

$$E(\text{PbO}_{(s)}/\text{Pb}_{(s)}) = E^0(\text{PbO}_{(s)}/\text{Pb}_{(s)}) + \frac{RT \ln(10)}{2F} \log [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

Ce qui donne

$$E(\text{PbO}_{(s)}/\text{Pb}_{(s)}) = E^0(\text{PbO}_{(s)}/\text{Pb}_{(s)}) + \frac{RT \ln(10)}{F} \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$E(\text{PbO}_{(s)}/\text{Pb}_{(s)}) = E^0(\text{PbO}_{(s)}/\text{Pb}_{(s)}) - \frac{RT \ln(10)}{F} \text{pH}$$

La valeur de la pente de la droite frontière est alors $-\frac{RT \ln(10)}{F} = -0,059 \text{ V}$.

Les pH limites du domaine d'existence de PbO_(s) sont définis par les constantes d'équilibres des réactions acido-basiques suivantes :



Sur les frontières, la concentration de chaque espèce dissoute est $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. On obtient alors les conditions sur les pH limites d'existence de PbO_(s).

$$K_{s1} = \frac{[\text{HO}^-]^2 [\text{Pb}^{2+}]}{(c^0)^3} = \frac{K_e^2 [\text{Pb}^{2+}] c^0}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$\begin{aligned} \text{pH}_1 &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log \left(K_e \left(\frac{[\text{Pb}^{2+}]}{K_{s1}} \right)^{1/2} \right) \\ &= pK_e - \frac{1}{2} pK_{s1} - \frac{1}{2} \log [\text{Pb}^{2+}] \end{aligned} \quad (3)$$

Application numérique : $\text{pH}_1 = 14 - 7,5 + 2 = 8,5$

$$K_{s2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPbO}_2^-]}{(c^0)^2}$$

$$\text{pH}_2 = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_{s2}}{[\text{HPbO}_2^-]} = pK_{s2} + \log [\text{HPbO}_2^-]$$

Application numérique : $\text{pH}_2 = 14,5 - 4 = 10,5$

Commentaire du jury : *n candidat sur dix a obtenu tous les points prévus : quand la question a été traitée de nombreux candidats n'ont pas indiqué l'unité du coefficient directeur de la droite frontière oblique entre les domaines de PbO(s) et Pb(s), et quelques autres se sont perdus dans une page de calculs.*

5. L'expérience montre que le plomb solide ne réagit pas avec une solution aqueuse acide. Interpréter cette observation en utilisant notamment le diagramme potentiel-pH du plomb.

Solution: Superposons le diagramme de Pourbaix de l'eau à celui du plomb. Le domaine de stabilité de l'eau est compris entre les droites a et b. On peut alors voir qu'en solution acide, les domaines d'existence du plomb et de stabilité de l'eau sont communs. Il n'y a donc pas réaction entre les deux espèces.

Pour cette question, il semblerait que le jury attendait la réponse : les domaines d'existence sont disjoints ce qui signifie que ces espèces devraient réagir d'un point de vue thermodynamique. Néanmoins, ce diagramme n'intègre pas les données cinétiques, ainsi il est possible que même si elle est thermodynamiquement favorisée, cette réaction est si lente qu'il est possible d'avancer qu'elle ne se fait pas. Tout dépend le pH de la solution aqueuse acide considérée. En se plaçant à $\text{pH} = 0$ c'est effectivement le cas.

Commentaire du jury : La question Q5 nécessite de montrer les limites du diagramme E-pH pour interpréter le résultat expérimental fourni, et de prendre de la hauteur en envisageant des aspects cinétiques. Elle n'a pas été réussie : plus de deux tiers des candidats ont soit évité la question soit obtenu aucun point malgré une tentative de réponse.

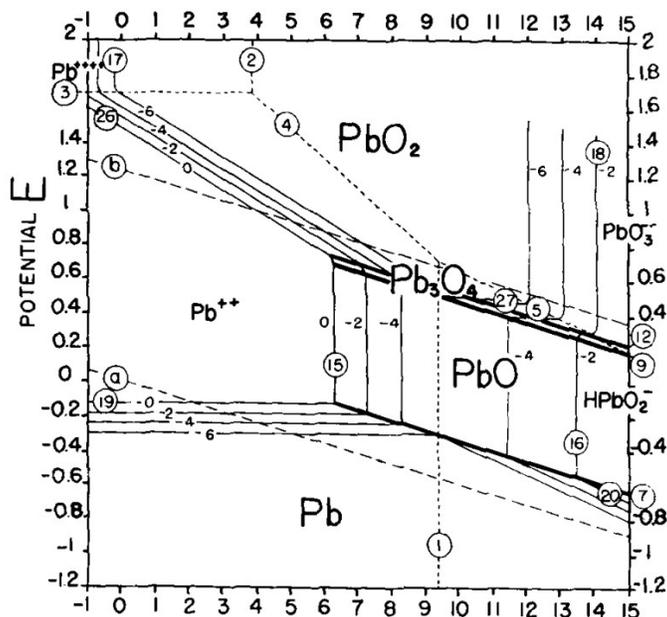
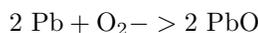


FIGURE 1 – Diagramme de Pourbaix du Plomb superposé à celui de l'eau [?].

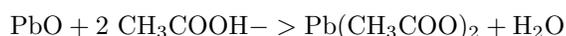
L'« esprit aigre des raisins » est le vinaigre. La « matière gommeuse » obtenue est principalement de l'éthanoate de plomb (II).

6. Proposer des équations de réactions chimiques modélisant la transformation du « mercure des philosophes » en « lion rouge », et la transformation de ce dernier en « matière gommeuse ».

Solution: Le mercure des philosophes est du plomb métallique Pb et le lion rouge est l'oxyde de plomb PbO. Cette transformation est une calcination, chauffage en présence d'air. On la modélise alors par une oxydation par O_2 :



La transformation de PbO en $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ est une réduction en milieu acide, les protons étant fournis par l'acide éthanóique.



7. * Représenter les formules de Lewis des bases conjuguées respectives de la propanone et de la pentane-2,4-dione, et donner une valeur approchée du pK_A pour chacun des deux couples acide/base. Proposer une explication pour rendre compte de la différence de valeur de pK_A entre les deux couples.

Solution: Les formules de Lewis des bases conjuguées de la propanone et du pentane-2,4-dione sont proposés en figure 2. Le pK_A du couple de la propanone est de 20. Celui du couple du pentane-2,4-dione est inférieur, de 8,93.

On peut expliquer cette différence de pK_A par une plus grande délocalisation électronique chez la base conjuguée du pentane-2,4-dione ce qui la stabilise.

Commentaire du jury : Un candidat sur cinq a obtenu tous les points à la question Q7, en donnant les formules de Lewis des bases conjuguées respectives de la propanone et de la pentane-2,4-dione, une valeur approchée des pK_a des deux couples et une explication correcte pour rendre compte de cette différence. Quelques candidats ne vérifient pas que les bases représentées ont une charge globale négative quand l'acide conjugué est globalement neutre. Il n'est pas acceptable de se contenter d'une réponse vague mentionnant la « délocalisation » sans expliciter rapidement un raisonnement construit pour expliquer la différence de valeur de pK_a .

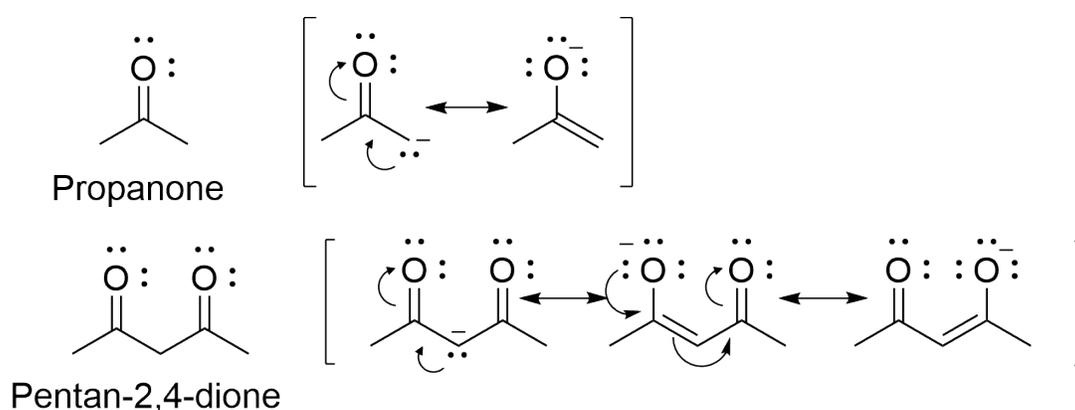


FIGURE 2 – Formes mésomères des bases conjuguées de la propanone et du pentane-2,4-dione.

8. Proposer une représentation spatiale du complexe $Pb(acac)_2$ en explicitant la denticité du ligand acétylacétonate (acac), base conjuguée de la pentane-2,4-dione.

Solution: L'acétylacétonate est bidentate car il comprend deux sites bases de Lewis disponibles simultanément.

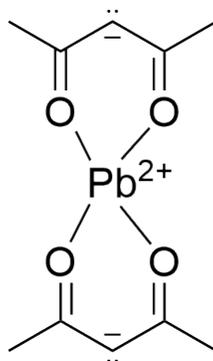


FIGURE 3 – Représentation spatiale du complexe $Pb(acac)_2$

9. De manière synthétique, sur le cas de la pentane-2,4-dione, indiquer pour chacune de ces trois techniques d'analyse, la(les) information(s) extraite(s) des spectres et les informations apportées sur la structure de la pentane-2,4-dione.

Solution: La spectroscopie UV-visible donne des informations sur la différence d'énergie entre HO et BV de la molécule, ce qui permet de conclure sur son degré de conjugaison. Dans le cas de la pentane-2,4-dione, on a une forme de conjugaison possible lorsque l'une des cétones est sous forme énolique. On verra alors un écart HO-BV plus faible que celui attendu sans conjugaison.

Les nombres d'onde associés aux vibrations d'élongations et de déformation d'une molécule dans un spectre infra-rouge permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans la molécule. Dans le cas de la pentane-2,4-dione, on verra les vibrations d'élongations des liaisons C=O, C-H et C-C aliphatiques.

Les déplacements chimiques et multiplicités des massifs d'un spectre RMN renseignent sur l'environnement chimique des atomes d'hydrogènes. On pourra alors en déduire l'arrangement spatial des atomes. Dans le cas de la pentane-2,4-dione, on pourra déduire du spectre le nombre de protons, la forme du squelette carboné et la place des deux cétones.

Commentaire du jury : a question Q9 à propos des techniques spectroscopiques a montré un certain nombre de formulations maladroites et d'imprécisions de vocabulaire (pic/bande, liaison/fonction, etc.), ainsi qu'une faible connaissance de l'origine des bandes d'absorption en spectroscopie UV-visible.

10. * Indiquer le lien existant entre la structure d'une entité chimique organique et le caractère coloré ou non coloré de l'espèce chimique associée.

Solution: Plus la structure d'une entité chimique est conjuguée, plus l'écart HO-BV est faible et plus le rayonnement absorbé est dans le rouge (donc peu énergétique). On alors un changement du domaine d'absorption de l'UV au visible.

11. Proposer la formule semi-développée d'un dimère susceptible de se former au début de la polycondensation de la pentane-2,4-dione et pouvant conduire ensuite à des produits colorés. Justifier.

Solution: La pentane-2,4-dione peut réaliser une aldolisation-crotonisation avec une autre molécule pour former un dimère. Après un équilibre de tautomérie, on obtient un composé hautement conjugué, absorbant dans le visible en figure 4.

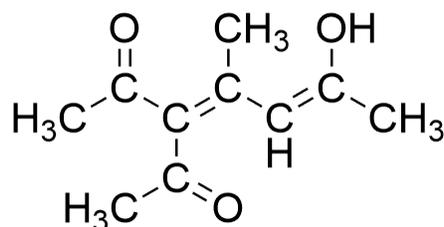


FIGURE 4 – Dimère d'acétylacétone

12. Conclure en cinq lignes environ concernant la relation entre les phénomènes physicochimiques et leurs représentations décrits dans le texte de Riplée, puis cités par J.B. Dumas.

Solution: Lors de l'oxydation du *mercure des philosophes* en différents lions, on observe différents changements de couleurs dues à l'apparition de différentes espèces. L'ajout de vinaigre produit une différence de texture : on forme un complexe d'éthanoate de plomb (II).

Lors du reflux de la gomme, on a décomposition des sels d'acide éthanoïque en présence de plomb qui conduit à la formation de cétones. En chauffant, on a alors formations de produits de polycondensation colorés et distillation des différentes cétones produites.

1.2 Dépôts de cuivre : de la « transmutation » à l'électrodéposition

13. * Indiquer dans quelle mesure la situation photographiée à la figure, pouvait être interprétée par des alchimistes comme une transmutation du fer en cuivre.

Solution: La situation photographiée présente une plaque de fer trempant dans une solution de cuivre (II). On voit alors sur la partie immergée de la plaque un dépôt de cuivre, de couleur rouge. Cette situation peut alors laisser penser que le fer s'est transmuté en cuivre au contact de la solution bleue.

Commentaire du jury : la question Q13 envisager la transmutation revient à considérer un système réduit à la seule plaque de métal.

14. * Décrire succinctement la transformation chimique telle qu'elle est interprétée aujourd'hui par les chimistes. Écrire l'équation de la réaction chimique modélisant cette transformation.

Solution: Cette transformation chimique est décrite aujourd'hui comme une réaction d'oxydo-réduction. Le cuivre (II) est réduit en cuivre métallique (0) au contact du fer qui s'oxyde en ion fer (II).

L'équation correspondante est alors :



Commentaire du jury : la question Q14 permet de décrire un système chimique adapté et la transformation chimique associée. Souvent la transformation chimique n'est pas décrite de manière complète (en français), le candidat se contentant de donner l'équation de la réaction, répondant ainsi seulement à la deuxième partie de la question.

Commentaire du jury : Il apparaît que la distinction transformation chimique/réaction chimique n'est pas claire pour une majorité de candidats, alors même qu'elle figure dans les programmes de lycée depuis vingt ans. Rappelons ici qu'une transformation chimique correspond à l'évolution d'un système d'un état initial vers un état final, ces deux états ne présentant pas la même composition chimique. Une transformation chimique peut être lente ou rapide, totale ou non totale, spontanée ou forcée. La réaction chimique est un modèle pour rendre compte au niveau macroscopique de la transformation chimique du système. L'équation de la réaction est l'écriture symbolique de la réaction chimique. Notons que la transformation chimique d'un système peut être modélisée par une ou plusieurs réactions chimiques. Par exemple la combustion du gaz naturel pouvant conduire à différentes espèces chimiques (C, CO, CO₂, H₂O) peut être modélisée par plusieurs réactions parallèles, ou encore l'estérification d'un acide carboxylique peut être modélisée par deux réactions opposées (estérification/hydrolyse) conduisant à un état d'équilibre chimique pour le système. Une même réaction chimique modélise une famille de transformations chimiques mettant en jeu les mêmes espèces chimiques, réalisées à des températures, pressions ou compositions initiales différentes.

15. Déterminer la valeur à 25 °C de la constante d'équilibre associée à la réaction précédente, en explicitant précisément la méthode utilisée. Commenter la valeur obtenue.

Solution: Écrivons les demi-équations redox correspondantes :



On a alors :

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{\text{bilan}}^0 &= \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 \\ &= -2F E_{\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^0 + 2F E_{\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})}}^0 \\ &= -RT \ln K_{\text{bilan}}^0 \\ &= -RT \ln 10 \log K_{\text{bilan}}^0 \end{aligned} \quad (4)$$

Finalement,

$$K_{\text{bilan}}^0 = 10^{\left(\frac{2F \left[E^0 \left(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})} \right) - E^0 \left(\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{s})} \right) \right]}{RT \ln 10} \right)}$$

Application numérique : $K_{\text{bilan}}^0 = 10^{\frac{(0,34+0,44)}{0,0295}} = 2,76 \times 10^{26}$

La réaction est donc quantitative.

Commentaire du jury : Moins de la moitié des candidats a obtenu tous les points à la question Q15 visant la détermination d'une constante d'équilibre et l'obtention d'un commentaire sur la valeur obtenue. On note un certain nombre d'erreurs mathématiques (erreur de signe, confusion logarithme décimal / logarithme népérien), des erreurs dans les expressions littérales utilisées (Nernst, enthalpie libre standard de réaction, etc.) ou quand celles-ci sont correctement restituées une incapacité à les appliquer au cas étudié ici. Notons enfin que quelques candidats confondent les termes « spontané » et « instantané ».

16. * Représenter le montage expérimental à effectuer pour tracer une courbe intensité-potential, en précisant le rôle de chaque électrode.

Solution: Le montage expérimental est représenté en figure 5. Il s'agit d'un montage à trois électrodes. On impose une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. Un courant se met alors en place. Il est mesuré par un ampèremètre. Le potentiel de la solution est mesuré grâce à une électrode de référence, en mesurant la différence de potentiel entre celle-ci et l'électrode de travail.

Commentaire du jury : Le principe d'un montage à trois électrodes est plutôt compris mais sa traduction graphique (schéma) est souvent incomplète. Un montage expérimental de tracé de courbe i - E doit comprendre les électrodes, un électrolyte et tous les appareils utiles pour réaliser le tracé et collecter les valeurs des grandeurs physiques nécessaires. Ainsi un candidat sur cinq a obtenu tous les points à la question Q16.

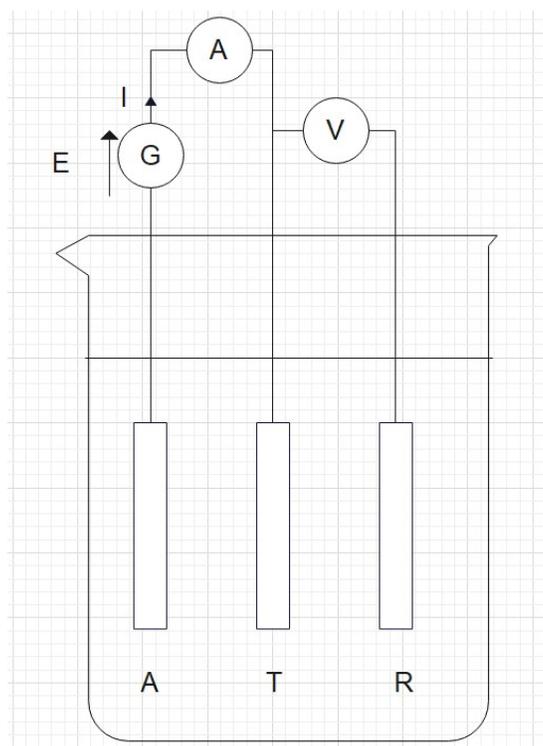
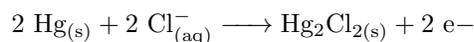


FIGURE 5 – Schéma du montage à trois électrodes

17. * Décrire la constitution d'une électrode au calomel saturée (ECS) et expliquer pourquoi elle peut être utilisée comme une électrode de référence.

Solution: Une électrode au calomel saturé est composé d'un fil de platine au bout duquel une goutte de mercure (0) liquide plonge dans une solution de chlorure de potassium saturé. La goutte de mercure est recouverte de calomel $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$.

Écrivons la demi équation de réaction associée au couple $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$:



L'équation de Nernst associée est alors :

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{s})} = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}(\text{s})} + \frac{RT \ln(10)}{2F} \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$$

Or, la concentration en ions chlorures est fixée par le produit de solubilité de KCl. Le potentiel de l'ECS ne dépend donc que de la température : on peut bien l'utiliser comme d'électrode de référence.

Commentaire du jury : e principe de fonctionnement d'une ECS est généralement connu, mais sa description est souvent incomplète voire approximative.

18. * Reproduire les courbes intensité-potential (a) et (b) de la figure 4, et interpréter chaque partie à l'aide d'une équation de réaction électrochimique.

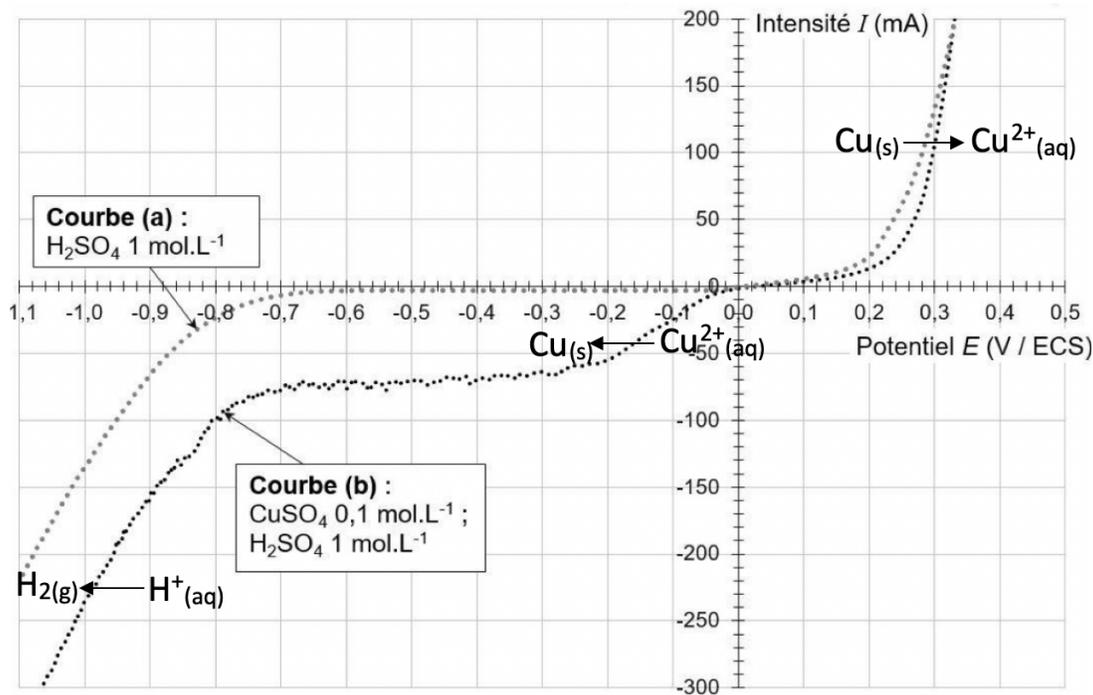


FIGURE 6 – Courbes intensité-potential pour une électrode de cuivre

Solution: La vague d'oxydation à 0 V/CS correspond à l'oxydation de l'électrode de cuivre en Cu^{2+} car elle s'effectue à 0,1 V/ECS donc 0,34 V/ESH. La réduction associée est celle des ions Cu^{2+} en Cu lorsqu'ils sont présents en solution. La réduction à $-0,8$ V/ECS est la réduction du solvant : $\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2$

19. * Expliquer l'allure de la courbe (b) pour des potentiels compris entre $-0,3$ V (/ ECS) et $-0,7$ V (/ ECS), en précisant la nature des phénomènes en jeu et le(s) paramètre(s) dont dépend la valeur de l'intensité du courant.

Solution: La courbe (b) est tracée en présence d'ions cuivre (II) en solution. On observe alors la réduction de ces ions en cuivre métallique Cu. L'espèce réduite étant en solution et consommée à l'électrode, un régime de diffusion se met en place et contrôle la cinétique de la réduction.

La courbe présente alors un pallier de diffusion, dont l'intensité du courant dépend du coefficient de diffusion de l'ion, de la concentration de l'espèce en solution, de la surface de l'électrode et de l'épaisseur de la couche de diffusion.

20. * Estimer graphiquement la valeur de la tension minimale à appliquer lors de l'électrolyse pour obtenir un dépôt de cuivre. Expliquer.

Solution: Pour obtenir un dépôt de cuivre par électrolyse, on souhaite que la proportion de courant de réduction participant à la réduction du cuivre soit non nulle.

On peut alors se placer au début du pallier de diffusion. Soit à un courant de réduction $i_c = -60$ mA. La différence de potentiel à appliquer pour avoir $i_a = i_c = -60$ mA se lit alors sur l'axe des abscisses. On a alors une tension de 0,5 V.

21. Proposer des conditions opératoires qui permettraient de réaliser l'électrolyse de manière optimale. Justifier en s'appuyant notamment sur une estimation de la valeur du rendement à partir des courbes intensité-potential.

Solution: Pour réaliser l'électrolyse de manière optimale, on souhaite maximiser la proportion du courant de réduction responsable de la réduction de Cu^{2+} . Pour estimer la proportion du courant responsable de cette réduction, donc le rendement cathodique, on mesure le rapport

$$\frac{i_{c,b} - i_{c,a}}{i_{c,b}}$$

On observe que l'on a un meilleur rendement avant $-0,7$ V/ECS. On se place alors à une différence de potentiel de 1 V pour un courant d'électrolyse de 75 mA.

22. * Expliquer comment accéder expérimentalement à la valeur du rendement lors de la réalisation de l'électrolyse. Préciser les grandeurs mesurées et l'expression du rendement associée.

Solution: Afin de mesurer un rendement faradique, on regarde le rapport de la charge ayant participé à la réaction sur la charge ayant circulé.

Pour mesurer la charge ayant circulé, on intègre le courant d'électrolyse sur le temps d'électrolyse.

Pour mesurer la charge efficace ayant participé à la réaction d'intérêt, on mesure la masse de cuivre m_{Cu} déposée sur la plaque : $Q_{\text{eff}} = Fn_{e^-} = F\frac{1}{2}n_{\text{Cu}} = F\frac{1}{2}\frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}$

On a alors

$$\eta = \frac{2M_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cu}}F} \int i dt$$

23. À l'aide des informations disponibles et en traçant schématiquement des courbes intensité-potential, prévoir comment il serait possible d'obtenir sélectivement un dépôt de cuivre pur à la cathode lorsque l'anode est en laiton.

Solution: Une méthode pour obtenir un dépôt de cuivre pur à la cathode serait d'oxyder l'intégralité de l'anode, c'est à dire solubiliser à la fois le zinc et le cuivre sous leurs formes oxydées : Zn^{2+} et Cu^{2+} et ensuite d'appliquer un potentiel suffisamment faible pour ne déposer que le cuivre, c'est à dire réduire les ions Cu^{2+} en solution en cuivre solide.

24. Indiquer à quoi se rapportent respectivement le premier terme et le second terme de la relation de Butler-Volmer.

Solution: Le premier terme de la relation de Butler-Volmer correspond au courant anodique en fonction de la surtension appliquée.

Le deuxième terme de la relation correspond au courant cathodique en fonction de la surtension appliquée.

25. Montrer que pour des valeurs de surtension élevées (approximation de Tafel), positives ou négatives, le potentiel E de l'électrode peut être exprimé selon une fonction affine de $\log |j|$.

Solution: Dans l'approximation de Tafel, on fait tendre $\eta = E - E_{\text{éq}}$ vers ∞ et vers $-\infty$.

On a alors

$$j \xrightarrow{\eta \rightarrow \infty} j^0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) = j_{\infty}$$

et

$$j \xrightarrow{\eta \rightarrow -\infty} j^0 \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) = j_{-\infty}$$

Ce qui donne en ∞ :

$$E = E_{\text{éq}} + \frac{RT \ln 10}{\alpha n F} (\log |j| - \log |j^0|)$$

et en $-\infty$:

$$E = E_{\text{éq}} + \frac{RT \ln 10}{(1-\alpha)nF} (\log |j^0| - \log |j|)$$

26. En déduire, en s'appuyant sur les diagrammes d'Evans, les valeurs du potentiel de corrosion et de l'intensité de corrosion pour l'alliage Mg-Li étudié et pour l'alliage recouvert de cuivre. Expliciter la démarche utilisée à l'aide d'une représentation de l'allure du diagramme d'Evans.

Solution: L'intersection des deux droites se produit à $E = E_{\text{corr}}$ le potentiel de corrosion et le courant y a pour valeur j_{corr} . On lit alors pour le système non protégé : $E_{\text{corr}} = -1,6 \text{ V/ECS}$ et $j_{\text{corr}} = 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$. Pour l'alliage recouvert de cuivre, $E_{\text{corr}} = -0,7 \text{ V/ECS}$ et $j_{\text{corr}} = 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$.

27. Interpréter les valeurs obtenues puis discuter de l'intérêt de cette méthode de protection en cas de défauts ponctuels du revêtement en cuivre (trous, rayures par exemple).

Solution: On retrouve alors que la couche de cuivre diminue l'intensité du courant de corrosion de deux ordres de magnitude, ce qui protège bien l'alliage de la corrosion.

Cependant, le potentiel de corrosion de l'alliage recouvert de cuivre est plus élevé que celui sans cuivre. En cas de défauts ponctuels, il se créera un courant d'échange plus grand qu'initialement entre la réduction de l'alliage protégé et l'oxydation de l'alliage nu ce qui accélérera la corrosion de la pièce.

Commentaire du jury : le principe de fonctionnement d'une ECS est généralement connu, mais sa description est souvent incomplète voire approximative. Les questions concernant les courbes i - E et l'électrolyse sont relativement bien conduites quand les candidats les ont traitées, mais les conditions de réalisation optimale de l'électrolyse sont souvent non explicitées. Quelques candidats confondent tension et potentiel. Moins d'un tiers des candidats a traité les dernières questions de cette sous-partie (dépôt sélectif, relation de Butler-Volmer et diagrammes d'Evans). Pour ces candidats on note des erreurs récurrentes dans le traitement mathématique de l'approximation de Tafel, notamment dans la manipulation des logarithmes.

1.3 Production d'or et propriétés d'alliages or-argent

28. Décrire la composition du noyau de l'or 197.

Solution: Le noyau d'or 197 est composé de 197 nucléons (nombre de masse). D'après le tableau périodique $Z(\text{Au}) = 79$ donc le noyau est composé de 79 protons. On retrouve alors $197 - 79 = 118$ neutrons.

Commentaire du jury : On note cependant quelques formulations ambiguës quand des candidats répondent en donnant la composition de l'atome avec les électrons, ce qui peut laisser penser à des élèves que les électrons font partie du noyau.

29. Écrire l'équation de la réaction de désintégration β^+ du mercure 197 en or 197.

Solution: L'équation de désintégration β^+ du mercure 197 est :



Avec ν_e un neutrino.

30. Par des considérations énergétiques quantitatives sur la désintégration β^+ du mercure 197 en or 197, montrer qu'entre les deux réactions envisagées, seule la réaction de capture électronique peut modéliser la transformation du mercure 197 en or 197.

Solution: Pour déterminer quantitativement l'énergie associée à la désintégration β^+ , on réalise un bilan d'énergie à partir des données :

$$Q_{\beta^+} = (-m({}^{197}\text{Hg}) + m({}^{197}\text{Au}) + m_e) \times c^2 \quad (6)$$

Application numérique :

$$Q_{\beta^+} = -196,97 \times 931,49 + 196,97 \times 931,49 + 0,511 \quad (7)$$

$$Q_{\beta^+} = -0,088 \text{ MeV} \quad (8)$$

L'énergie est négative, cela signifie que cette transformation nécessite de l'énergie. Elle n'est pas possible spontanément. Seule la réaction de capture d'électron qui elle, libère de l'énergie, est possible.

Commentaire du jury : la grande majorité a confondu masse atomique et masse nucléaire, ce qui a conduit à des résultats erronés.

31. Expliquer le déroulement de cette transformation, en précisant le cas échéant la nature du rayonnement observé.

Solution: Dans cette transformation, la perte d'énergie associée au passage du mercure à l'or est expliquée par le départ d'un neutrino électronique dont la vitesse cinétique compense la différence énergétique.

Le noyau d'or ainsi formé peut être dans un état excité ou dans un état fondamental. S'il est dans un état excité, il reviendra à l'état fondamental en émettant des rayonnements micro-ondes (moins de 3×10^{11} eV) ou infra-rouge (409,17 eV)

32. Proposer une interprétation.

Solution: Lors de la transformation du mercure en or, un électron du cortège électronique est absorbé par le noyau. Les électrons susceptibles d'être absorbés sont les plus proches du noyau donc les plus bas en énergie. Il y a alors une place vacante, qu'un électron d'une couche de plus haute énergie peut venir remplir. Cette désexcitation s'accompagne d'un dégagement d'énergie, dissipée par l'émission d'un rayonnement X ou d'un électron Auger.

33. * Représenter la maille conventionnelle d'un cristal d'or et indiquer la coordinence de l'atome d'or dans une telle structure.

Solution: La maille conventionnelle du cristal d'or est représenté à la Fig.7. La coordinence de l'atome d'or dans une telle structure est de 12. Un atome a 6 voisins dans son plan d'empilement, trois voisins au dessus et trois voisins en dessous.

34. * Déterminer la valeur de la masse volumique ρ_{Au} de l'or.

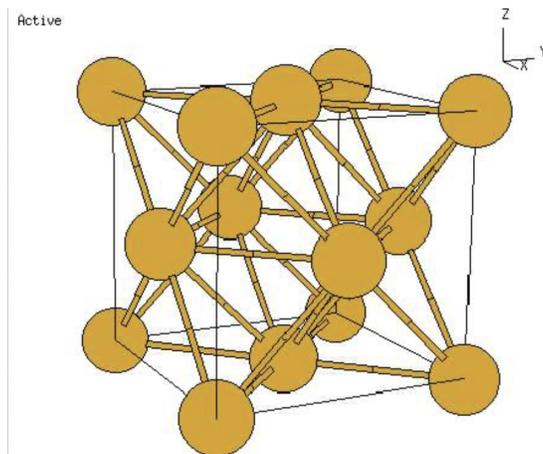


FIGURE 7 – Maille conventionnelle de l'or (source : <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/geologie-or-magie-alchimistes-686/page/2/>)

Solution: Pour déterminer la masse volumique de l'or, il suffit de calculer la masse de tous les atomes d'or présents dans une maille et de la diviser par le volume d'une maille.

La maille est un cube donc :

$$V_{\text{maille}} = a^3 \quad (9)$$

Avec a le paramètre de maille.

Application numérique :

$$V_{\text{maille}} = 408^3 = 6,79 \times 10^7 \text{ pm}^3 = 6,79 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \quad (10)$$

Il faut maintenant déterminer le nombre d'atomes présent dans la maille.

— atomes sur les sommets :

Il y a 8 atomes sur les sommets et sont partagés par 8 mailles donc : $8 \times \frac{1}{8} = 1$.

— atomes sur les faces :

Il y a 6 atomes sur les faces et ils sont partagés entre 2 mailles soit : $6 \times \frac{1}{2} = 3$.

Au total il y a donc 4 atomes par maille. Cela correspond à une quantité de matière de :

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (11)$$

Application numérique :

$$n = \frac{4}{6,02 \times 10^{23}} = 6,64 \times 10^{-24} \text{ mol} \quad (12)$$

Ainsi, comme nous avons la masse molaire : $M(\text{Au}) = 197$ nous pouvons calculer la masse d'une maille. Ainsi :

$$m = M \times n \quad (13)$$

Application numérique :

$$m = 197 \times 6,64 \times 10^{-24} = 1,31 \times 10^{-21} \text{ g} = 1,31 \times 10^{-24} \text{ kg} \quad (14)$$

Ainsi il est maintenant possible de calculer la masse volumique :

$$\rho_{\text{Au}} = \frac{m}{V_{\text{maille}}} \quad (15)$$

Application numérique :

$$\rho_{\text{Au}} = \frac{1,31 \times 10^{-24}}{6,79 \times 10^{-29}} = 1,93 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3} \quad (16)$$

L'ordre de grandeur est le même que celui de l'argent ce qui semble cohérent.

Commentaire du jury : 4 Quelques candidats font preuve d'un manque de regard critique sur la valeur obtenue, par exemple quand celle-ci est inférieure à 1000 kg.m^{-3} .

35. * Déterminer la valeur maximale du rayon d'un atome sphérique susceptible de s'insérer au sein d'un site octaédrique, sans déformation du réseau.

Solution: Pour un site octaédrique, la condition de tangence est sur l'arrête. Soit R le rayon de l'atome d'or et r celui de l'atome s'insérant et soit a le paramètre de maille.

La condition de tangence pour les atomes d'une maille cfc est sur la diagonale d'une face. En appliquant le théorème de Pythagore, on a :

$$(4R)^2 = 2a^2 \quad (17)$$

Donc :

$$a = 2\sqrt{2}R \quad (18)$$

La condition d'habitabilité sur l'arrête donne :

$$2r + 2R < a \quad (19)$$

Soit :

$$2r + 2R < 2\sqrt{2}R \quad (20)$$

$$\frac{r}{R} + 1 < \sqrt{2} \quad (21)$$

$$\frac{r}{R} < \sqrt{2} - 1 \quad (22)$$

Application numérique :

$$\frac{r}{R} < 0,414 \quad (23)$$

On peut donc insérer au maximum un atome de rayon $0,414 \times R$ dans la maille sans déformation du réseau.

36. * En déduire le type d'alliage prévu pour le système argent-or.

Solution: Si on prend les valeurs numériques de r et R pour l'argent et l'or :

$$\frac{r}{R} = \frac{144}{144} = 1 > 0,414 \quad (24)$$

Cela signifie que l'argent ne peut pas se placer dans le site octaédrique sans déformation du réseau. On aura donc ici obligatoirement un alliage de substitution.

Commentaire du jury : En ce qui concerne la cristallographie, les questions Q33 à Q36 sont plutôt bien traitées dans l'ensemble. Cependant on pouvait espérer des taux de réponses correctes plus élevés pour les premières questions, comme les notions interrogées sont maintenant au programme de l'enseignement scientifique de première générale. Plus de la moitié des candidats a proposé une représentation correcte de la maille conventionnelle d'un cristal d'or, un tiers des candidats seulement a indiqué une valeur correcte pour la coordinence. Environ deux tiers des candidats ont réussi la détermination de la valeur de la masse volumique de l'or (Q34). On note aussi des notions ou du vocabulaire mal maîtrisés (confusions coordinence / population, masse volumique / compacité, etc.). Un peu moins de la moitié des candidats a traité correctement les questions sur les sites octaédriques et le type d'alliage qui en découle.

37. * Reproduire l'allure du diagramme (figure 7) en précisant les noms des courbes et en indiquant le nombre et la nature des phases en présence.

Solution: Le diagramme complété est présenté dans la Fig.8.

38. * Déterminer la valeur de la variance dans chaque domaine du diagramme. Donner la signification de ces valeurs.

Solution: Pour déterminer la variance dans les différents domaines du diagramme, il faut déterminer dans chacun des domaines le nombre de paramètres intensifs permettant de décrire le système et les relations entre

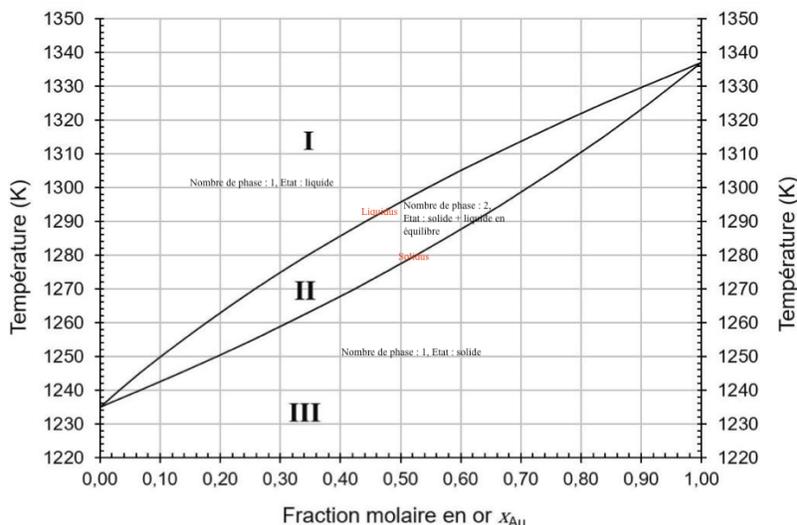


FIGURE 8 – Diagramme isobare d'équilibre solide-liquide pour Ag-Au (modèle du mélange idéal) complété

ces paramètres. Soit X les paramètres intensifs et Y les relations entre ces paramètres :

$$v = X - Y \quad (25)$$

La variance est le nombre nécessaire et suffisant de variables intensives indépendantes dont l'expérimentateur doit fixer la valeur pour atteindre un état d'équilibre de ce système.

Domaine I :

- Paramètres intensifs : P , T , x_{Au}^l , x_{Ag}^l , soit $X = 4$.
- Relations entre ces paramètres : $x_{\text{Au}}^l + x_{\text{Ag}}^l = 1$. Soit $Y = 1$.

Ainsi, dans ce domaine :

$$v = 4 - 1 = 3 \quad (26)$$

Domaine II :

- Paramètres intensifs : P , T , x_{Au}^l , x_{Au}^s , x_{Ag}^l , x_{Ag}^s , soit $X = 6$.
- Relations entre ces paramètres : $x_{\text{Au}}^l + x_{\text{Ag}}^l = 1$, $x_{\text{Au}}^s + x_{\text{Ag}}^s = 1$. On retrouve également l'égalité des potentiels chimiques : $\mu_{\text{Au}}^s = \mu_{\text{Au}}^l$ et $\mu_{\text{Ag}}^s = \mu_{\text{Ag}}^l$ puisque les phases sont à l'équilibre. Soit $Y = 4$.

Ainsi, dans ce domaine :

$$v = 6 - 4 = 2 \quad (27)$$

Domaine III :

- Paramètres intensifs : P , T , x_{Au}^s , x_{Ag}^s , soit $X = 4$.
- Relations entre ces paramètres : $x_{\text{Au}}^s + x_{\text{Ag}}^s = 1$. Soit $Y = 1$.

Ainsi, dans ce domaine :

$$v = 4 - 1 = 3 \quad (28)$$

Pour des phases condensées, la pression n'est pas facteur d'équilibre (la variation de volume est faible avec l'augmentation de la pression). On peut alors définir la variance réduite v' dans chacun des domaines. Il suffit de diminuer la variance de 1. Ainsi : $v_I' = 2$, $v_{II}' = 1$ et $v_{III}' = 2$.

39. * Déterminer la composition des deux phases en présence à l'équilibre ainsi que leurs quantités de matière respectives.

Solution: Il est tout d'abord nécessaire de déterminer la fraction molaire en or du mélange considéré. Celui-ci est constitué de 13,9 g d'or et 2,4 g d'argent.

$$x_{\text{Au}} = \frac{\frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}}}{\frac{m_{\text{Au}}}{M_{\text{Au}}} + \frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{Ag}}}} \quad (29)$$

Application numérique :

$$x_{\text{Au}} = \frac{\frac{13,9}{197}}{\frac{13,9}{197} + \frac{2,4}{108}} = 0,76 \quad (30)$$

Pour déterminer la composition des phases en présence, il faut se placer sur le diagramme à la fraction molaire calculée et à la température donnée : 1310 K. On applique ensuite le théorème de l'horizontal pour déterminer la composition de la phase liquide et solide.

La Fig.9 permet de lire les compositions des différentes phases. La fraction molaire en or dans la phase liquide est de 0,66 et 0,80 dans la phase solide.

Pour déterminer les quantités de matière respective de chaque phase, il faut appliquer le théorème des leviers (autrement appelé théorème des moments chimiques). Soit n la quantité de matière totale introduite, n^l la quantité de matière de la phase liquide et n^s celui de la phase solide.

$$n^l = n \frac{SM}{SL} \quad (31)$$

Application numérique :

$$n = n_{\text{Au}} + n_{\text{Ag}} = \frac{13,9}{197} + \frac{2,4}{108} = 0,093 \text{ mol.} \quad (32)$$

$$n^l = 0,093 \times \frac{0,04}{0,14} = 0,027 \text{ mol.} \quad (33)$$

Ainsi on sait que :

$$n^s = n - n^l = 0,093 - 0,027 = 0,066 \text{ mol.} \quad (34)$$

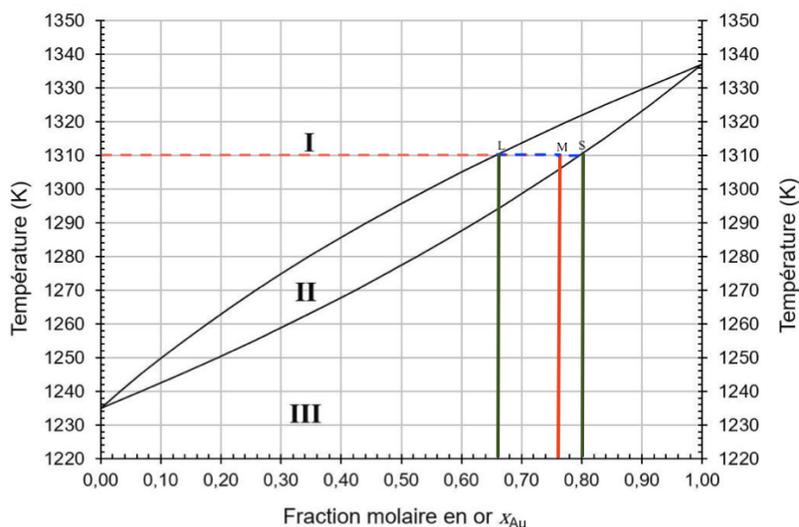


FIGURE 9 – Utilisation du théorème de l'horizontale pour le système composé de 13,9 g d'or et 2,4 g d'argent à 1310 K.

40. Établir la relation suivante :

$$\frac{\mu_i^{L*}(T, P)}{T} - \frac{\mu_i^{S*}(T, P)}{T} = - \int_{T_i^*}^T \frac{\Delta_{\text{fus}} H_i^*(T, P)}{T^2} dT \quad (35)$$

Solution: Soit un système à l'équilibre, et soit i un composé présent à la fois dans la phase solide et liquide. Si les deux phases sont à l'équilibre, cela se traduit par l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_i^S(T, P) = \mu_i^L(T, P) \quad (36)$$

On développe l'expression des potentiels chimiques :

$$\mu_i^{S^*}(T) + RT \ln x_i^S = \mu_i^{L^*}(T) + RT \ln x_i^L \quad (37)$$

Donc :

$$\ln \frac{x_i^L}{x_i^S} = \frac{\mu_i^{S^*}(T) - \mu_i^{L^*}(T)}{RT} \quad (38)$$

On applique alors la relation de Gibbs-Helmholtz pour le potentiel chimique qui indique que :

$$\frac{\partial \frac{\mu_i^{j^*}}{T}}{\partial T} = \frac{-h_i^{j^*}}{T^2} \quad (39)$$

Ainsi :

$$\frac{\partial \left(\frac{\mu_i^{S^*} - \mu_i^{L^*}}{T} \right)}{\partial T} = - \frac{(h_i^{S^*} - h_i^{L^*})}{T^2} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_i^*(T, P)}{T^2} \quad (40)$$

Donc :

$$d \left(\frac{\mu_i^{S^*} - \mu_i^{L^*}}{T} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_i^*(T, P)}{T^2} dT \quad (41)$$

En intégrant entre la température T_i^* et T .

$$\frac{(\mu_i^{S^*} - \mu_i^{L^*})}{T} - \frac{(\mu_i^{S^*} - \mu_i^{L^*})}{T_i^*} = \int_{T_i^*}^T \frac{\Delta_{\text{fus}} H_i^*(T, P)}{T^2} dT \quad (42)$$

Or, le terme $\frac{(\mu_i^{S^*} - \mu_i^{L^*})}{T_i^*}$ correspond à un équilibre de corps pur donc est nul. Ce qui nous donne l'équation recherchée.

41. * Donner l'expression du potentiel chimique μ_i^j du constituant i dans la phase j , dans le cas d'un mélange idéal.

Solution: L'expression du potentiel chimique dans le cas d'un mélange idéal est :

$$\mu_i^j(T, P) = \mu_i^{j^*}(T) + RT \ln(x_i) \quad (43)$$

Avec $\mu_i^{j^*}(T)$ le potentiel chimique standard du composé i dans la phase j . La convention mélange signifie que ce standard correspond à l'espèce pure dans le mélange. Et x_i la fraction massique du composé i dans le mélange.

42. En négligeant l'influence de la température sur l'enthalpie de fusion, montrer que les courbes du diagramme de phases pour un mélange solide idéal sont décrites par les relations suivantes :

$$\ln \frac{x_{\text{Ag}}^L}{x_{\text{Ag}}^S} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{Ag}}^*(T_{\text{Ag}}^*, P)}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{Ag}}^*} - \frac{1}{T} \right) = -\alpha(T) \quad (44)$$

$$\ln \frac{x_{\text{Au}}^L}{x_{\text{Au}}^S} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{Au}}^*(T_{\text{Au}}^*, P)}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{Au}}^*} - \frac{1}{T} \right) = -\beta(T) \quad (45)$$

Solution: On repart du travail réalisé à la question 40. En effet, on a montré que :

$$\frac{\mu_i^{L^*}(T, P)}{T} - \frac{\mu_i^{S^*}(T, P)}{T} = - \int_{T_i^*}^T \frac{\Delta_{\text{fus}} H_i^*(T, P)}{T^2} dT \quad (46)$$

Et que :

$$\ln \frac{x_i^L}{x_i^S} = \frac{\mu_i^{S^*}(T) - \mu_i^{L^*}(T)}{RT} \quad (47)$$

Ainsi :

$$\ln \frac{x_i^L}{x_i^S} = \frac{\int_{T_i^*}^T \frac{\Delta_{\text{fus}} H_i^*(T, P)}{T^2} dT}{R} \quad (48)$$

En réalisant l'approximation d'Ellingham, c'est à dire en considérant que $\Delta_{\text{fus}}H_i^*(T, P)$ ne dépend de la température, on a :

$$\ln \frac{x_i^L}{x_i^S} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_i^*(T, P)}{R} \int_{T_i^*}^T \frac{dT}{T^2} \quad (49)$$

Soit :

$$\ln \frac{x_i^L}{x_i^S} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_i^*(T, P)}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_i^*}^T \quad (50)$$

$$\ln \frac{x_i^L}{x_i^S} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_i^*(T, P)}{R} \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{1}{T} \right) \quad (51)$$

En remplaçant pour l'or ($x_{\text{Au}}^L, x_{\text{Au}}^S, \Delta_{\text{fus}}H_{\text{Au}}^*(T_{\text{Au}}^*, P), T_{\text{Au}}^*$) et l'argent ($x_{\text{Ag}}^L, x_{\text{Ag}}^S, \Delta_{\text{fus}}H_{\text{Ag}}^*(T_{\text{Ag}}^*, P), T_{\text{Ag}}^*$) on retrouve les expressions demandées :

$$\ln \frac{x_{\text{Ag}}^L}{x_{\text{Ag}}^S} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{Ag}}^*(T_{\text{Ag}}^*, P)}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{Ag}}^*} - \frac{1}{T} \right) = -\alpha(T) \quad (52)$$

$$\ln \frac{x_{\text{Au}}^L}{x_{\text{Au}}^S} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{Au}}^*(T_{\text{Au}}^*, P)}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{Au}}^*} - \frac{1}{T} \right) = -\beta(T) \quad (53)$$

43. En déduire les deux expressions des fractions molaires de l'or en fonction de $\alpha(T)$ et de β : $x_{\text{Au}}^L(\alpha, \beta)$ et $x_{\text{Au}}^S(\alpha, \beta)$

Solution: On sait que :

$$x_{\text{Au}}^L + x_{\text{Ag}}^L = 1 \quad (54)$$

Donc :

$$x_{\text{Ag}}^L = 1 - x_{\text{Au}}^L \quad (55)$$

Et que :

$$x_{\text{Au}}^S + x_{\text{Ag}}^S = 1 \quad (56)$$

Donc :

$$x_{\text{Ag}}^S = 1 - x_{\text{Au}}^S \quad (57)$$

Ainsi, on peut écrire à partir des deux équations de la question 42 :

$$\begin{cases} \frac{1-x_{\text{Au}}^L}{1-x_{\text{Au}}^S} = \exp(-\alpha(T)) \\ x_{\text{Au}}^L = x_{\text{Au}}^S \times \exp(-\beta(T)) \end{cases} \quad (58)$$

On a un système de deux équations à deux inconnues qu'il est possible de résoudre :

$$(1 - x_{\text{Au}}^L) = (1 - x_{\text{Au}}^S) \times \exp(-\alpha(T)) \quad (59)$$

$$1 - x_{\text{Au}}^S \times \exp(-\beta(T)) = (1 - x_{\text{Au}}^S) \times \exp(-\alpha(T)) \quad (60)$$

$$1 - \exp(-\alpha(T)) = (\exp(-\beta(T)) - \exp(-\alpha(T)))x_{\text{Au}}^S \quad (61)$$

Soit :

$$x_{\text{Au}}^S = \frac{1 - \exp(-\alpha(T))}{\exp(-\beta(T)) - \exp(-\alpha(T))} \quad (62)$$

Comme :

$$x_{\text{Au}}^L = x_{\text{Au}}^S \times \exp(-\beta(T)) \quad (63)$$

Finalement :

$$x_{\text{Au}}^L = \frac{1 - \exp(-\alpha(T))}{\exp(-\beta(T)) - \exp(-\alpha(T))} \times \exp(-\beta(T)) = \frac{1 - \exp(-\alpha(T))}{1 - \exp(\alpha(T) - \beta(T))} \quad (64)$$

44. Conclure en justifiant si le modèle du mélange idéal est adapté au cas du mélange argent-or.

Solution: Les deux diagrammes sont différents dans leur aspect général. Le diagramme expérimental ne présente pas un fuseau aussi développé que sur le diagramme théorique. On en déduit que le modèle du mélange idéal est peu adapté au cas du mélange argent-or.

45. En considérant l'alliage argent-or comme un mélange binaire idéal, exprimer l'enthalpie libre molaire de mélange $\Delta_m G^j$ dans la phase j en fonction des potentiels chimiques μ_{Ag}^{j*} de l'argent pur et μ_{Au}^{j*} de l'or pur, ainsi que des fractions molaires en argent x_{Ag}^j et en or x_{Au}^j .

Solution: Exprimons la variation d'enthalpie libre molaire :

$$\Delta_m G^j = G_{m,\text{après mélange}}^j - G_{m,\text{avant mélange}}^j = x_{\text{Ag}}^j \mu_{\text{Ag}}^{j*} + x_{\text{Au}}^j \mu_{\text{Au}}^{j*} - (x_{\text{Ag}}^j \mu_{\text{Ag}}^{j*} + x_{\text{Au}}^j \mu_{\text{Au}}^{j*}) \quad (65)$$

Or le potentiel chimique dans un mélange idéal s'exprime :

$$\mu_i^j = \mu_i^{j*} + RT \ln(x_i)$$

On a alors :

$$\Delta_m G^j = x_{\text{Ag}}^j (\mu_{\text{Ag}}^{j*} + RT \ln x_{\text{Ag}}^j) + x_{\text{Au}}^j (\mu_{\text{Au}}^{j*} + RT \ln x_{\text{Au}}^j) - (x_{\text{Ag}}^j \mu_{\text{Ag}}^{j*} + x_{\text{Au}}^j \mu_{\text{Au}}^{j*}) \quad (66)$$

$$\Delta_m G^j = RT (x_{\text{Ag}}^j \ln x_{\text{Ag}}^j + x_{\text{Au}}^j \ln x_{\text{Au}}^j)$$

46. En déduire les expressions de l'enthalpie molaire de mélange $\Delta_m H^j$ et de l'entropie molaire de mélange $\Delta_m S^j$ pour le mélange idéal argent-or en phase j .

Solution: On a

$$\Delta_m G^j = \Delta_m H^j - T \Delta_m S^j$$

. On a

$$\Delta_m S^j = \frac{\partial \Delta_m G^j}{\partial T} = R (x_{\text{Ag}}^j \ln x_{\text{Ag}}^j + x_{\text{Au}}^j \ln x_{\text{Au}}^j)$$

Par identification,

$$\Delta_m H^j = 0$$

47. Proposer une interprétation du résultat obtenu pour $\Delta_m H^j$.

Solution: Le mélange étant idéal, les interactions chimiques inter atomiques dans les phases pures et dans le mélange sont de même nature et de même énergie. On n'a donc pas de différence d'enthalpie lors du mélange.

48. Donner la relation entre le potentiel chimique μ_i^j du constituant i dans la phase j et son activité a_i^j dans le cas d'un mélange non idéal.

Solution: Dans le cas d'un mélange non idéal, on a :

$$\mu_i^j = \mu_i^{j*} + RT \ln a_i^j$$

49. En déduire l'expression de ΔG_{ex}^j en fonction de γ_{Ag}^j ; γ_{Au}^j , x_{Ag}^j , x_{Au}^j , R et T .

Solution: On nous dit que

$$\Delta G_{ex}^j = G^j - G^{id,j}$$

Donc

$$\begin{aligned} \Delta G_{ex}^j &= x_{Ag}^j \left(\mu_{Ag}^{j*} + RT \ln a_{Ag}^j \right) + x_{Au}^j \left(\mu_{Au}^{j*} + RT \ln a_{Au}^j \right) \\ &\quad - \left(x_{Ag}^j \left(\mu_{Ag}^{j*} + RT \ln x_{Ag}^j \right) + x_{Au}^j \left(\mu_{Au}^{j*} + RT \ln x_{Au}^j \right) \right) \end{aligned}$$

Ce qui donne :

$$\Delta G_{ex}^j = x_{Ag}^j RT \ln \gamma_{Ag}^j + x_{Au}^j RT \ln \gamma_{Au}^j$$

50. À partir des relations obtenues à la question Q42, déterminer de nouvelles relations qui permettraient de tracer les courbes du diagramme isobare d'équilibre solide-liquide pour le système binaire Ag-Au, en tenant compte du modèle du mélange non idéal régulier.

Solution: Dans le modèle du mélange non idéal régulier, le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_i^j = \mu_i^{j*} + RT \ln a_i^j = \mu_i^{j*} + RT \ln x_i^j \gamma_i^j$$

En utilisant cette expression, les relations de la question 42 deviennent :

$$\ln \frac{x_{Ag}^L \gamma_{Ag}^L}{x_{Ag}^S \gamma_{Ag}^S} = \frac{\Delta_{fus} H_{Ag}^*(T_{Ag}^*, P)}{R} \left(\frac{1}{T_{Ag}^*} - \frac{1}{T} \right) = -\alpha(T) \quad (67)$$

$$\ln \frac{x_{Au}^L \gamma_{Au}^L}{x_{Au}^S \gamma_{Au}^S} = \frac{\Delta_{fus} H_{Au}^*(T_{Au}^*, P)}{R} \left(\frac{1}{T_{Au}^*} - \frac{1}{T} \right) = -\beta(T) \quad (68)$$

En remplaçant $\ln \gamma_i^j$ par leur expression dans l'énoncé, on obtient :

$$\ln \frac{x_{Ag}^L}{x_{Ag}^S} + \ln \gamma_{Ag}^L - \ln \gamma_{Ag}^S = \ln \frac{x_{Ag}^L}{x_{Ag}^S} + \frac{\Omega^L}{RT} \times (x_{Au}^L)^2 - \frac{\Omega^S}{RT} \times (x_{Au}^S)^2 \quad (69)$$

$$\ln \frac{x_{Au}^L}{x_{Au}^S} + \ln \gamma_{Au}^L - \ln \gamma_{Au}^S = \ln \frac{x_{Au}^L}{x_{Au}^S} + \frac{\Omega^L}{RT} \times (x_{Ag}^L)^2 - \frac{\Omega^S}{RT} \times (x_{Ag}^S)^2 \quad (70)$$

Finalement, il vient :

$$\begin{aligned} \ln \frac{x_{Ag}^L}{x_{Ag}^S} + \frac{\Omega^L(1 - x_{Ag}^L)^2 - \Omega^S(1 - x_{Ag}^S)^2}{RT} &= \frac{\Delta_{fus} H_{Ag}^*(T_{Ag}^*, P)}{R} \left(\frac{1}{T_{Ag}^*} - \frac{1}{T} \right) \\ &= -\alpha(T) \end{aligned} \quad (71)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{x_{Au}^L}{x_{Au}^S} + \frac{\Omega^L(1 - x_{Au}^L)^2 - \Omega^S(1 - x_{Au}^S)^2}{RT} &= \frac{\Delta_{fus} H_{Au}^*(T_{Au}^*, P)}{R} \left(\frac{1}{T_{Au}^*} - \frac{1}{T} \right) \\ &= -\beta(T) \end{aligned} \quad (72)$$

51. Déterminer si ΔG_{ex}^j pour un mélange non idéal régulier constitue une contribution entropique ou une contribution enthalpique à l'enthalpie libre du mélange.

Solution: Pour un mélange non idéal régulier, on a

$$\Delta G_{ex}^j = \Omega^j x_{Ag}^j x_{Au}^j$$

Aucuns de ces termes ne dépendent de la température. On a alors

$$\Delta_m S^j = \frac{\partial \Delta_{ex} G^j}{\partial T} = 0$$

La contribution est alors enthalpique.

52. En déduire alors la signification du signe de la valeur de Ω^S .

Solution: Les fractions molaires étant comprises entre 0 et 1 donc positives, le signe de Ω^S correspond au signe de l'enthalpie d'excès. Ici, il est négatif, la non idéalité du mélange libère alors de l'énergie. On peut en déduire que les interactions Or-Argent dans le mélange sont plus faibles que les interactions Or-Or ou Argent-Argent.

53. Proposer des éléments d'explication pouvant justifier que le mélange binaire argent-or est plutôt bien caractérisé par le modèle relativement simple du mélange régulier.

Solution: L'argent et l'or sont de taille comparable donc peuvent réaliser un alliage de substitution, il n'y a donc pas de variation de volume du mélange ni de réorganisation de la structure cristalline.

Commentaire du jury : Les questions Q37 à Q53 traitent des diagrammes binaires et de thermodynamique. Moins de la moitié des candidats a répondu de manière satisfaisante aux questions Q37 et Q39 sur la description et l'utilisation d'un diagramme binaire solide-liquide. Peu de candidats sont en mesure de calculer explicitement et correctement les valeurs des variances, et de donner clairement la signification de ces valeurs. Les questions Q40 à Q53 ont été traitées par moins d'un candidat sur quatre, et les réponses obtenues ont souvent montré des confusions, un manque de rigueur dans l'utilisation d'hypothèses au cours des démonstrations, ainsi que des erreurs d'ordre mathématique. Quelques candidats ont montré cependant une bonne maîtrise des notions de thermodynamiques en jeu.

2 Autour de la réactivité en synthèse organique

2.1 De l'ion cyanure au nitrile et à l'isonitrile

54. * Proposer les schémas de Lewis représentatifs pour l'ion cyanure CN^- et pour un nitrile de votre choix. On détaillera la méthode utilisée pour l'ion cyanure.

Solution:

Pour déterminer la représentation de Lewis de l'ion cyanure on commence par réaliser le décompte électronique :

$$n_{e^-}(\text{C}) = 4; n_{e^-}(\text{N}) = 5$$

Donc :

$$n_{e^-} = n_{e^-}(\text{C}) + n_{e^-}(\text{N}) + 1$$

Soit :

$$n_{e^-} = 10$$

Il y a donc 10 électrons de valence à placer soit 5 paires électroniques. Il y a plusieurs formes mésomères limites possibles. Deux de ces formes sont proposées en Fig 10.

On détermine la structure d'un nitrile de la même manière. Prenons le plus simple : CH_3CN . Là encore il y a plusieurs structures possibles. Deux propositions sont présentées en Fig 11.

Commentaire du jury : En effet de nombreux candidats donnent des formules de Lewis en les justifiant a posteriori par quelques éléments de méthode, au lieu de détailler la méthode utilisée de manière explicite, complète et opératoire (nombre de doublets, détermination de la charge formelle le cas échéant, etc.). On note plusieurs candidats qui confondent liaison et doublet d'électrons.

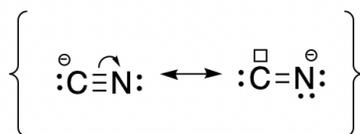


FIGURE 10 – Structures de l'ion cyanure

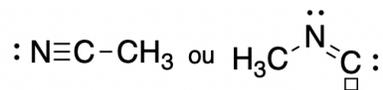


FIGURE 11 – Structures du nitrile

55. * Proposer un mécanisme réactionnel pour modéliser cette transformation à l'échelle microscopique.

Solution: On peut proposer pour cette transformation un mécanisme de type $\text{S}_{\text{N}}2$ (voir Fig. 12). En effet, l'ion cyanure CN^- est un bon nucléophile, et l'ion bromure Br^- est un bon nucléofuge.

Commentaire du jury : Pour la question Q55 deux tiers des candidats ont correctement représenté le mécanisme attendu ($\text{S}_{\text{N}}2$) avec des flèches courbes partant de doublets d'électrons et non de charges formelles.

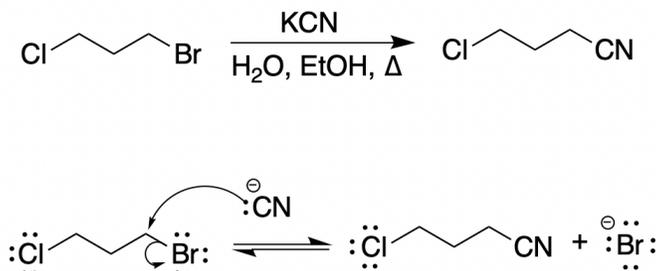


FIGURE 12 – Mécanisme d'obtention du nitrile

56. Proposer une explication rendant compte de la sélectivité de cette réaction.

Solution: On peut expliquer la sélectivité par la meilleure nucléofugacité de Br^- par rapport à celle de Cl^- . En effet, le pK_{A} du couple HBr/Br^- est inférieur à celui du couple HCl/Cl^- donc sa base est plus stable. Le chlore étant plus électronégatif que brome la liaison $\text{Cl}-\text{C}$ sera plus courte et moins polarisable que la liaison $\text{Br}-\text{C}$ d'où également la sélectivité.

Commentaire du jury : Répondre que le départ du brome est « plus facile » que celui du chlore n'est pas une justification en soi

57. * Justifier la position relative des orbitales atomiques de valence du carbone et de l'azote.

Solution:

L'azote ($\chi(\text{N}) = 3,04$) étant plus électronégatif que le carbone ($\chi(\text{C}) = 2,55$), les orbitales atomiques de valence de celui-ci seront plus basses en énergie.

58. * Donner les principes de construction du diagramme d'orbitales moléculaires. On expliquera de manière succincte ce qui différencie une orbitale moléculaire σ d'une orbitale moléculaire π .

Solution:

La construction d'un diagramme d'orbitales moléculaires s'appuie sur la méthode CLOA : combinaison linéaire d'orbitales atomiques. On part des orbitales atomiques de chacun des atomes et l'on fait interagir celles de mêmes éléments de symétrie. Lors de ces interactions, on forme autant d'orbitales moléculaires qu'il y a d'orbitales atomiques en jeu. On forme une liante et une antiliante.

Les caractères σ ou π des orbitales proviennent de la géométrie des recouvrements : si le recouvrement entre les orbitales est de manière axial alors on parle d'orbitale σ . Si celui-ci est latéral, alors on parle d'orbitale π . Une autre distinction entre ces deux orbitales est le nombre de plan nodaux contenant l'axe internucléaire : une orbitale σ n'en possède pas alors qu'une orbitale π en possède un.

59. * Reproduire le diagramme (fig. 10) puis effectuer le remplissage électronique des différents niveaux atomiques et moléculaires, à l'état fondamental.

Solution: Le décompte électronique de l'ion cyanure a déjà été réalisé, on compte 10 électrons de valence à répartir. Le remplissage est présenté à la Fig. 13.

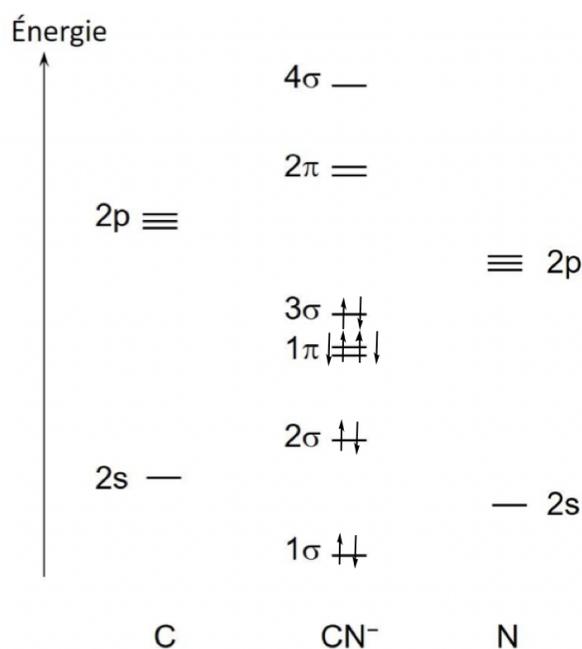


FIGURE 13 – Remplissage électronique du diagramme orbitalaire.

60. * Expliquer l'allure de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) de l'ion cyanure et représenter les interactions orbitales à l'origine de celle-ci.

Solution: D'après le remplissage électronique de la question précédente, la HO (orbitale la plus haute occupée) est l'orbitale 3σ . L'orbitale présentée à la Figure 11 présente un recouvrement axial donc correspond bien à une orbitale σ .

Cette orbitale est le résultat des interactions entre les orbitales $2p$ du carbone et de l'azote comme présenté dans la Fig. 14

61. À l'aide du modèle orbitalaire, discuter de la réactivité relative des deux sites nucléophiles de l'ion cyanure ainsi que de l'hypothèse (H) effectuée.

Solution: D'après la figure 11, on peut voir que le plus gros lobe est situé sur le carbone, ce qui favoriserait dans l'hypothèse d'un contrôle orbitalaire l'attaque par le carbone du CN. Lors d'une S_N2 on est sous contrôle orbitalaire ce qui est conforme à l'hypothèse H.

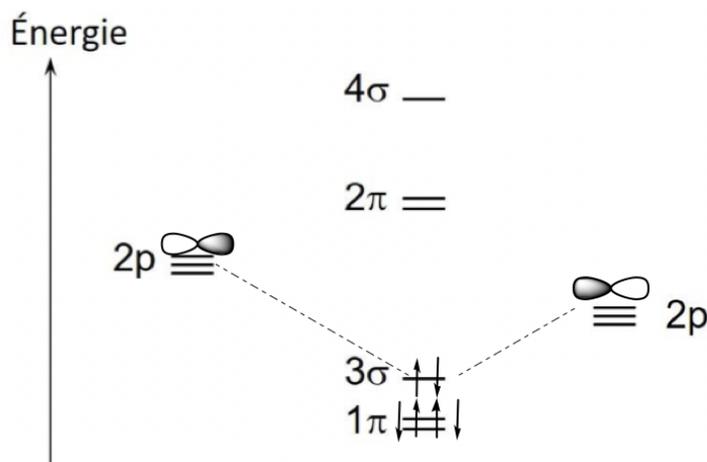


FIGURE 14 – Interactions entre les 2p des carbones et azote formant la HO

Si on s'intéresse aux charges, on peut voir que la charge est plus développée sur l'atome d'azote ($-0,5109$ vs $-0,4891$). Lors d'une S_N1 , on a la formation d'un carbocation, donc d'une espèce chargée ce qui impliquerait un contrôle par la charge. Ainsi, on aurait une attaque avec le site azoté ce qui confirme l'hypothèse.

62. * Expliquer pourquoi la structure du bromo-tris(3-chlorophényl)méthane est compatible avec un mécanisme réactionnel du type S_N1 .

Solution: On peut expliquer la possibilité de mécanisme de type S_N1 avec le bromo-tris(3-chlorophényl)méthane par la formation d'un carbocation stabilisé par mésomérie comme montré Fig. 15.

Commentaire du jury : La moitié des candidats a fourni des éléments d'explication permettant de justifier au moins en partie un mécanisme S_N1 (Q62), tandis qu'un quart des candidats n'a pas obtenu de points à cette question : beaucoup d'entre eux se contentent d'observer la classe du carbone fonctionnel ou du carbocation, et n'envisagent pas par exemple la stabilisation de l'intermédiaire carbocationique par les effets mésomères des groupements phényles.

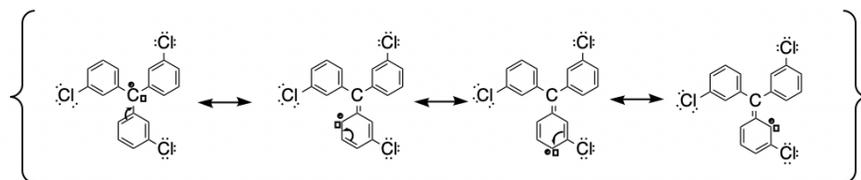


FIGURE 15 – Formes mésomères de l'ion bromo-tris(3-chlorophényl)méthane expliquant la stabilité du carbocation.

63. Attribuer le signal étudié dans les extraits de spectre de RMN 1H précédents (fig. 12). On expliquera sa multiplicité et la différence de valeur du déplacement chimique entre le nitrile A et l'isonitrile B.

Solution: La gamme de déplacement chimique, entre 7.20 et 7.28 ppm, correspond à des signaux de protons aromatiques. Cela est cohérent avec la structure que nous étudions.

Les massifs observés correspondent à des triplets de doublets. Calculons les constantes de couplage. Ici, la fréquence utilisée est de 200 MHz, soit 1 ppm correspond à 200 Hz. On mesure sur le sujet :

- Pour le triplet, $\Delta\nu = 0,01$ ppm environ soit $J = 2$ Hz environ.
- Pour le doublet, $\Delta\nu = 0,002$ ppm environ soit $J = 0,4$ Hz environ.

Dans l'article originel, On retrouve les constantes de couplage : pour le doublet $J = 0.4 \text{ Hz}$, et pour le triplet $J = 2 \text{ Hz}$. D'après le tableau des constantes de couplage, les ordres de grandeurs correspondent à des couplages en para et en ortho.

On s'intéresse aux protons colorés présentés en Fig.16. On suppose que cette partie du spectre correspond aux signaux du proton vert. En effet, il risque d'être plus déblindé de par sa position par rapport au chlore. Le triplet, correspondrait au couplage avec les protons bleus et le doublet avec le couplage avec le proton rouge. Les constantes de couplages sont cohérentes avec cette attribution.

Les signaux du spectre du nitrile B, centré autour de 7,25, sont plus déblindés que celui du nitrile A, centrés autour de 7,22. Nous pouvons expliquer cela par la position de l'atome d'azote, plus fortement électro-négatif que le carbone, directement sur le carbone tétraédrique. Il tire la densité électronique à lui et donc déblindé les protons. Il est dans cette configuration inductif attracteur et également mésomère attracteur.

Commentaire du jury : Pour l'attribution du signal étudié dans les extraits de spectre de RMN (Q63), très peu de candidats ont estimé les valeurs des constantes de couplage.

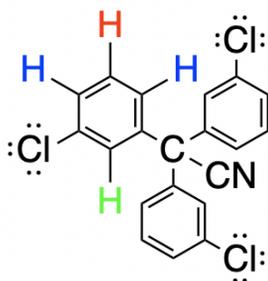


FIGURE 16 – Mise en évidence des protons d'un cycle aromatique de l'isonitrile A

64. À l'aide des spectres de RMN ^1H précédents, déterminer le pourcentage d'isonitrile B dans le produit obtenu. Conclure sur l'hypothèse (H) effectuée.

Solution: Pour déterminer les pourcentages, on utilise les intégrations des différents massifs données par le spectre c. En utilisant les déplacements chimiques, on peut savoir à qui appartient les intégrations : celle donnant 3,61 correspond au nitrile A et celle de 1,00 à l'isonitrile B. On en déduit que le rapport est de 3,61 : 1 en faveur du nitrile A soit 27% d'isonitrile B.

Les conditions utilisées devaient pouvoir favoriser la $\text{S}_{\text{N}}1$ et donc l'attaque par l'azote. Ceci n'est pas appuyé par les résultats obtenus avec la RMN ce qui nous conduit à dire que l'hypothèse effectuée n'est pas bonne.

65. * Donner deux schémas de Lewis représentatifs de la structure du méthylisonitrile de formule CH_3NC .

Solution: Comme précédemment, on réalise un décompte électronique pour avoir le nombre de paires électroniques. Ici il y a :

$$n_{e^-} = 16 \quad (73)$$

Soit 8 paires à placer. Les schémas de Lewis sont présentés à la Fig. 17.

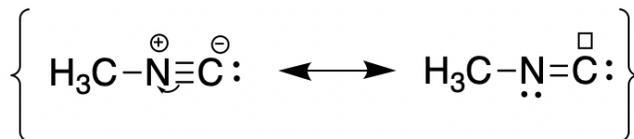


FIGURE 17 – Structures de Lewis du méthylisonitrile.

66. En déduire pourquoi l'atome de carbone du groupe isonitrile peut être considéré à la fois comme un site nucléophile et un site électrophile, à l'origine de la réactivité ambivalente des isonitriles.

Solution: D'après les structures de Lewis présentées à la Fig. 17, dans le premier cas l'atome de carbone est chargé négativement et porte un doublet non-liant, lui conférant ainsi un caractère nucléophile. Dans la seconde structure, le carbone porte toujours un doublet non-liant mais également une lacune électronique, étant un site électrophile. Ainsi, il présente bien une ambivalence.

67. Comparer la réactivité d'un isonitrile à celle d'un nitrile, vis-à-vis d'un réactif nucléophile et vis-à-vis d'un réactif électrophile.

Solution:

Réactivité comparée par rapport à un nucléophile :

On suppose que l'on se place dans l'hypothèse de Fukui, où le nucléophile attaque par la HO et l'électrophile réagit avec sa BV. Dans ce cas, selon une approche orbitalaire ce sont les plus gros lobes qui vont interagir entre eux : donc sur le carbone du nitrile dans les deux cas.

Réactivité comparée par rapport à un électrophile : Cette fois-ci on s'intéresse aux HO des deux composés. Pour l'isonitrile, le plus gros lobe se situera sur le carbone donc c'est avec ce site qu'il réagira majoritairement. Sur le nitrile, c'est l'azote qui porte le plus gros lobe donc sa réactivité se fera à travers l'azote. Ainsi dans ce cas, les deux nitriles ne possèdent pas la même réactivité. On remarque que sur l'isonitrile, le carbone réagit à la fois avec les nucléophiles et les électrophiles, d'où le caractère ambivalent discuté précédemment.

2.2 Etude du mécanisme de la réaction d'insertion de Nef

68. * Donner le mécanisme réactionnel usuellement rencontré qui modélise la réaction entre un nucléophile anionique noté Nu^- et un dérivé d'acide du type R-CO-X .

Solution: Le mécanisme en question est présenté dans la Fig.18. Il s'agit d'un mécanisme d'addition élimination.

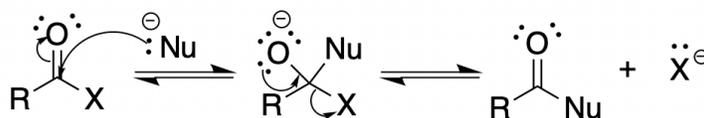


FIGURE 18 – Mécanisme réactionnel usuel modélisant la réaction entre Nu^- et R-CO-X .

69. * En déduire la formule du produit qu'on devrait obtenir suite à la réaction entre le cyclohexylisonitrile, considéré comme seulement nucléophile, et le chlorure de 4-fluorobenzoyl.

Solution: On suppose que le cyclohexylisonitrile est nucléophile. D'après la question 67 c'est l'atome de carbone qui va réagir comme tel. La formule du produit que l'on devrait obtenir est présenté à la Fig.19

70. * Expliquer ce qui différencie un complexe activé d'un intermédiaire réactionnel.

Solution: Ce qui différencie principalement le complexe activé et l'intermédiaire réactionnel est le temps de vie des espèces considérées. Le complexe activé a un temps de vie très court, il n'est pas isolable. L'intermédiaire peut lui être isolé et étudié.

71. Proposer un mécanisme réactionnel.

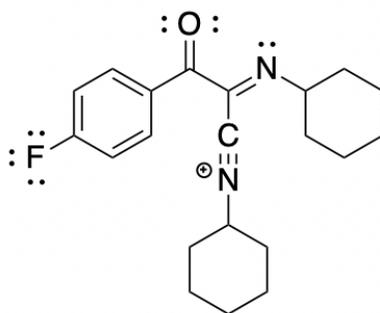


FIGURE 19 – Produit censé être obtenu par réaction entre cyclohexylisocyanure et chlorure de 4-fluorobenzoyl

Solution: Le mécanisme est présenté dans la Fig.20.

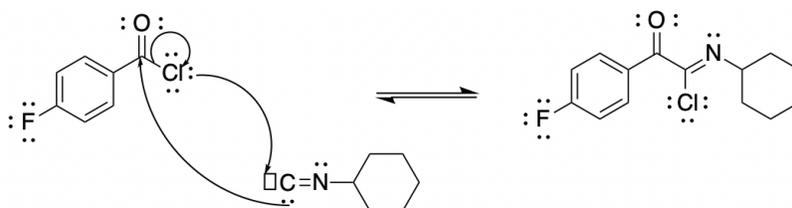


FIGURE 20 – Proposition de mécanisme concerté

72. Proposer une représentation du complexe activé.

Solution: La structure du complexe activée est donnée dans la Fig.21.

Commentaire du jury : *Le terme « concerté » semble souvent mal compris.*

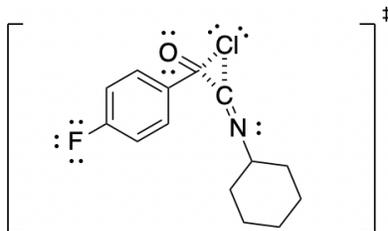


FIGURE 21 – Structure du complexe activée

73. * En supposant un mécanisme réactionnel comportant un seul acte élémentaire, établir l'expression de la loi cinétique, avec k la constante de vitesse, puis proposer une méthode de traitement des données obtenues qui permettrait de déterminer la valeur de la constante de vitesse k .

Solution: On note $CyCN$ le cyclohexylisocyanure et $pFPhCOCl$ le chlorure de 4-fluorobenzoyl. On suppose que la réaction admet un ordre. On peut donc écrire :

$$v = k \times [CyCN]^n \times [pFPhCOCl]^m \quad (74)$$

Avec n et m les ordres partiels. On suppose de le mécanisme réactionnel comporte un unique acte élémentaire, donc d'après la loi de Van't Hoff, l'ordre global est égal à la molécularité ce qui signifie qu'ici l'ordre global

est de 2 donc $n = 1$ et $m = 1$.

Initialement, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques, donc, à volume constant, les concentrations en réactif sont égales. Ainsi :

$$v = k \times [CyCN] \times [pFPPhCOCl] = k \times [CyCN]^2 \quad (75)$$

On a également :

$$v = -\frac{d[CyCN]}{dt} \quad (76)$$

Donc :

$$\frac{d[CyCN]}{dt} = -k \times [CyCN]^2 \quad (77)$$

$$\frac{d[CyCN]}{[CyCN]^2} = -k \times dt \quad (78)$$

On intègre entre l'instant initial et l'instant t :

$$\int_{[CyCN]_0}^{[CyCN]} \frac{d[CyCN]}{[CyCN]^2} = -k \int_0^t dt \quad (79)$$

Soit :

$$-\frac{1}{[CyCN]} + \frac{1}{[CyCN]_0} = -k \times t \quad (80)$$

Finalement :

$$\frac{1}{[CyCN]} - \frac{1}{[CyCN]_0} = k \times t \quad (81)$$

Ainsi en traçant $1/[CyCN] = f(t)$, k correspond au coefficient directeur de la droite et peut être déterminé. Il faut néanmoins pouvoir relier la concentration à une grandeur connue.

74. * Expliquer comment peut être déterminée expérimentalement la valeur de l'énergie d'activation pour une réaction, connaissant les valeurs de la constante de vitesse à différentes températures.

Solution: Pour cela, il est nécessaire de faire le lien entre constante de vitesse, température et énergie d'activation, ce qui est possible au travers de la loi semi-empirique d'Arrhenius.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (82)$$

$$\frac{R}{E_A} d \ln k = \frac{dT}{T^2} \quad (83)$$

En intégrant entre des températures connues (et ayant les constantes de vitesses associées) :

$$\frac{R}{E_A} \int_{k_1}^{k_2} d \ln(k) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (84)$$

donc :

$$\ln(k_2) - \ln(k_1) = \frac{E_A}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \quad (85)$$

En traçant $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ et en ayant le coefficient directeur $-\frac{E_A}{R}$, il est possible de remonter à l'énergie d'activation.

Commentaire du jury : L'exploitation des données cinétiques est rarement menée à son terme : une lecture trop rapide de l'énoncé a empêché de nombreux candidats d'identifier les hypothèses-clés de la résolution (acte élémentaire, proportions stœchiométriques...).

75. Discuter des conséquences éventuelles de cette méthode sur la détermination des valeurs de constante de vitesse, et au final sur celle des valeurs d'énergie d'activation.

Solution: Cette méthode se base sur la précision de l'intégration des protons spécifiques. La RMN est une méthode d'analyse particulièrement sensible au bruit et produisant un signal faible, pouvant entraîner des incertitudes importantes. Le fait de se baser sur 3 groupes de protons permet de moyennner les résultats et de vérifier la validité des valeurs obtenues et l'homogénéité de la réaction. Une erreur sur la détermination des constantes de vitesse entraînerait une erreur sur la valeur de l'énergie d'activation. Une sur-estimation des constantes de vitesse entraînerait une sous-estimation de l'énergie d'activation et inversement.

76. Déterminer si la loi de cinétique résultant d'un mécanisme à un acte élémentaire est compatible avec les résultats obtenus.

Solution: Les différents fits réalisés sur le tracé a de la figure 14 semblent bien coller avec les valeurs expérimentales. Cela semble indiquer que le tracé choisi en 1/intégration correspond au bon modèle qui serait ici en effet, celui d'un acte élémentaire.

77. La vérification expérimentale de la loi cinétique permet-elle de conclure à elle seule au caractère concerté de la réaction? Expliquer.

Solution: Non, la vérification de l'ordre global de la réaction, qui est ici de deux ne permet pas de s'assurer du caractère concerté. En effet, dans l'étude précédente, nous n'avons pas étudié l'effet de chacun des réactifs, et nous pourrions avoir par exemple un ordre partiel de 0 pour l'un et de deux pour l'autre, avec une étape qui serait cinétiquement déterminante.

78. Discuter de la compatibilité entre la valeur de l'énergie d'activation obtenue lors de l'étude cinétique (fig. 14) et celle obtenue lors de l'étude théorique précédente (19,7 kcal.mol⁻¹) en estimant notamment la valeur de l'écart normalisé (ou z-score). Conclure.

Solution: La formule permettant de calculer le z-score est :

$$z = \frac{E_{A_{theo}} - E_{A_{exp}}}{U(E_A)} \quad (86)$$

L'application numérique donne ici :

$$z = \frac{19,7 - 17,4}{2,8} = 0,82 \quad (87)$$

Ce z-score est inférieur à 3 ce qui signifie que l'écart entre la valeur obtenue et la valeur théorique est inférieur à 3 fois l'incertitude. On en conclut que les deux valeurs sont cohérentes. On peut donc supposer que les hypothèses faites sont les bonnes et que le mécanisme est concerté.

FIN DE L'ÉPREUVE