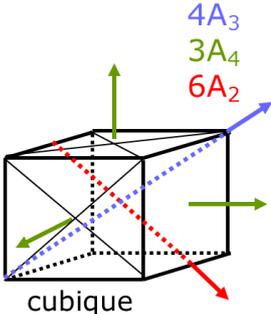
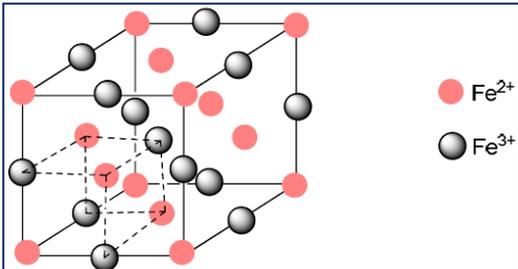
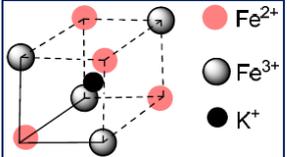
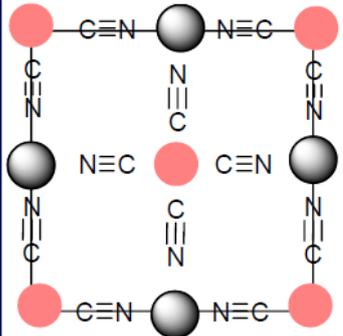


2017-2018 CORRIGE CHIMIE 1 – IE3 : 40 points

Question	Réponse
I – Structure cristalline du fer austénitique (7 points)	
1	$\rho = \frac{4 \times M(Fe)}{N_A \times a^3} \quad \rho = 8,57 \text{ g.cm}^{-3}$ $2R(Fe) = \frac{a\sqrt{2}}{2} \quad R(Fe) = 124,1 \text{ pm}$
2	$C = \frac{4 \times \left(\frac{4}{3} \pi R^3\right)}{a^3} = 0,74$
3	 <p style="text-align: center;">cubique</p>
4	Sites O : 1 au centre du cube, 1 au centre de chaque arête $N_O = 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ sites O par maille}$ <hr style="border-top: 1px dotted black;"/> Sites T : 1 au centre d'un cube d'arête $a/2$ $N_T = 8 \text{ sites T par maille}$
5	$2R_O + 2R(Fe) = a \text{ donc } R_O = 51,4 \text{ pm}$
6	$R(C) > R_O$ donc pas d'insertion possible sans déformation
7	$2R(C) + 2R(Fe) = a' \text{ donc } a' = 4,022 \text{ \AA}$
8	On cherche la formule de l'acier sous la forme : FeC_y $0,0133 = \frac{y \times M(C)}{y \times M(C) + M(Fe)} \rightarrow y = 0,0627$ On en déduit que si 4 atomes de Fe par maille, 0,25 atomes de C par maille $\rho = \frac{4 \times M(Fe) + 0,25 \times M(C)}{N_A \times a^3} \rightarrow \rho = 7,80 \text{ g.cm}^{-3}$
II - Corrosion de l'acier austénitique (4 points)	
1	$Fe^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons Fe$ (Fe^{2+} : espèce oxydée et DO = +II ; Fe : espèce réduite et DO = 0)
2	$4H^+_{(aq)} + O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ (O_2 : espèce oxydée et DO(O) = 0 ; H_2O : espèce réduite et DO(O) = -II) $2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightleftharpoons H_2$

	(H ⁺ : espèce oxydée et DO = +I ; H ₂ : espèce réduite et DO = 0)
3	$2\text{Fe} + 4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}^{2+}$ $\text{Fe} + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$
4	${}_{19}\text{K} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ <p>L'élément K forme des ions K⁺ qui présentent la configuration électronique du gaz noble le plus proche dans la Classification Périodique (sous-couches totalement remplies)</p>
5	\ominus $ \text{C}\equiv\text{N} $
6	Solide neutre électriquement : 3 ions K ⁺ et 6 ions CN ⁻ → un ion Fe ³⁺
7	un ion K ⁺ , 6 ions CN ⁻ , un ion Fe ³⁺ et un ion Fe ²⁺

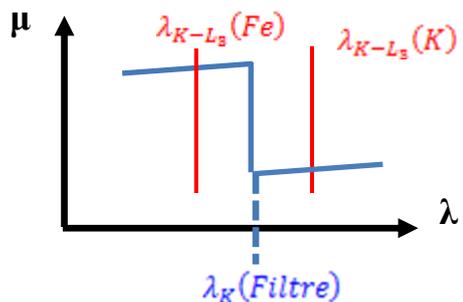
III - Étude de la structure cristalline du bleu de Prusse (résolue par Ludi en 1970) (4,25 points)

1 a)	 <p>Structure principale (sans les ions K⁺ et CN⁻)</p>  <p>Représentation d'un cube 1/8^{ème} contenant un ion potassium</p>
1 b)	 <p>Représentation d'une face du cube</p>
2	$\text{Fe}^{2+} : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ par maille}$ $\text{Fe}^{3+} : 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ par maille}$ <p>K⁺ : 4 par maille (la moitié des sites tétraédriques) CN⁻ : 24 par maille</p>

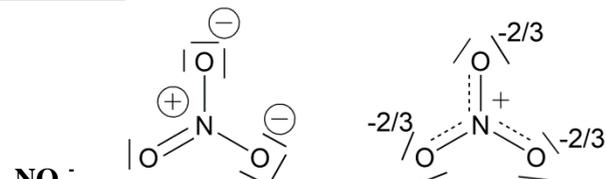
	$4(\text{centres des faces}) \times 6 \times \frac{1}{2} + 6(\text{en propre à l'intérieur}) + 2(\text{arête}) \times 12 \times \frac{1}{4} = 24$ Ceci correspond bien avec la formule.
3	Coordination de 6 dans les 2 cas

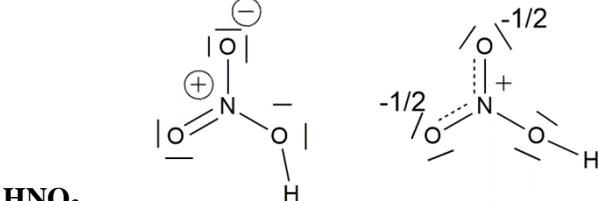
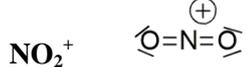
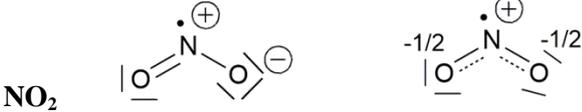
IV : Rayons X (10,5 points)

1.	Fe $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$																																																												
2.	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th></th> <th></th> <th>n</th> <th>l</th> <th>j</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>K</td> <td>1s</td> <td>K</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">L</td> <td>2s</td> <td>L₁</td> <td>2</td> <td>0</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>2p</td> <td>L₂</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>2p</td> <td>L₃</td> <td>2</td> <td>1</td> <td>3/2</td> </tr> <tr> <td rowspan="5">M</td> <td>3s</td> <td>M₁</td> <td>3</td> <td>0</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>3p</td> <td>M₂</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>1/2</td> </tr> <tr> <td>3p</td> <td>M₃</td> <td>3</td> <td>1</td> <td>3/2</td> </tr> <tr> <td>3d</td> <td>M₄</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>3/2</td> </tr> <tr> <td>3d</td> <td>M₅</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>5/2</td> </tr> <tr> <td>N</td> <td>4s</td> <td>N₁</td> <td>4</td> <td>0</td> <td>1/2</td> </tr> </tbody> </table> <p>Diagramme de Grotrian (avec E en ordonnée, et représentation du niveau limite à l'∞ avec la valeur E = 0).</p>				n	l	j	K	1s	K	1	0	1/2	L	2s	L ₁	2	0	1/2	2p	L ₂	2	1	1/2	2p	L ₃	2	1	3/2	M	3s	M ₁	3	0	1/2	3p	M ₂	3	1	1/2	3p	M ₃	3	1	3/2	3d	M ₄	3	2	3/2	3d	M ₅	3	2	5/2	N	4s	N ₁	4	0	1/2
			n	l	j																																																								
K	1s	K	1	0	1/2																																																								
L	2s	L ₁	2	0	1/2																																																								
	2p	L ₂	2	1	1/2																																																								
	2p	L ₃	2	1	3/2																																																								
M	3s	M ₁	3	0	1/2																																																								
	3p	M ₂	3	1	1/2																																																								
	3p	M ₃	3	1	3/2																																																								
	3d	M ₄	3	2	3/2																																																								
	3d	M ₅	3	2	5/2																																																								
N	4s	N ₁	4	0	1/2																																																								
3.	Levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite de l'électron (nombre quantique j)																																																												
4.	$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0 ; \pm 1$ L ₁ M ₂ , L ₁ M ₃ , L ₂ M ₁ , L ₂ M ₄ , L ₃ M ₁ , L ₃ M ₄ , L ₃ M ₅ soit 7 raies																																																												
5.	Pour provoquer l'émission de la raie K-L ₃ , il faut au préalable arracher un électron de la couche K de l'élément (Fer et Potassium). $E_{\text{électrons}} = e U \geq E_K(\text{Fer}) \quad U \geq 7112 \text{ V}$																																																												
6.	$\lambda_{K-L_3} = \frac{12400}{\Delta E_{KL_3}}$ $\Delta E_{KL_3}(K) = 3316,3 \text{ eV} \quad \lambda_{K-L_3}(K) = 3,739 \text{ \AA}$ $\Delta E_{KL_3}(Fe) = 6403,9 \text{ eV} \quad \lambda_{K-L_3}(Fe) = 1,936 \text{ \AA}$																																																												
7.	Utiliser un élément comme filtre Justification : - schéma																																																												

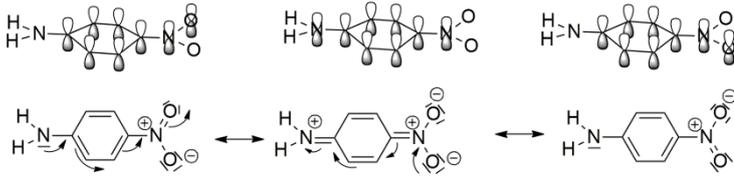
	 <p>ou inégalité :</p> $\lambda_{K-L_3}(Fe) < \lambda_K(Filtre) < \lambda_{K-L_3}(K)$ $\Delta E_{K-L_3}(Fe) > E_K(Filtre) > \Delta E_{K-L_3}(K)$ $6403,9 > E_K(Filtre) > 3316,3 \text{ eV}$ <p>Moseley sur E_K</p> $\sqrt{E_K} = a(Z - b)$ $a = \frac{\sqrt{E_K(Fe)} - \sqrt{E_K(K)}}{Z(Fe) - Z(K)} = 3,466$ $b = Z(Fe) - \frac{\sqrt{E_K(Fe)}}{a} = 1,669$ $Z(Filtre) = \frac{\sqrt{E_K(Filtre)}}{a} + b$ $18,28 < Z(Filtre) < 24,76 \text{ soit } 19 \leq Z(Filtre) \leq 24 \text{ (6 éléments)}$	
8.	<p>Loi de Beer Lambert</p> $\lambda_{K-L_3}(Fe) = 1,936 \text{ \AA}$ <p>Absorption en arrachant un électron de la couche K du Ti</p> <p>Choix du $\beta = 4,200 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-3}$</p> <p>Choix du $Z(\text{Ti}) = 22$</p> $\mu = \beta Z^3 \lambda^3 = 3245 \text{ cm}^{-1}$ $l = \frac{1}{\mu} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = 2,129 \cdot 10^{-3} \text{ cm} = 21,3 \text{ }\mu\text{m}$	
9.	<p>Pour provoquer l'émission de la raie K-M₃, il faut au préalable arracher un électron de la couche K de l'élément donc la même tension U</p>	

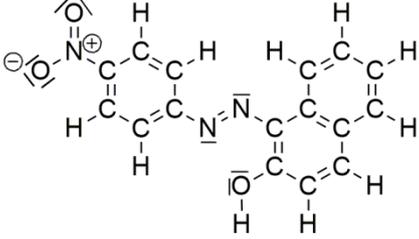
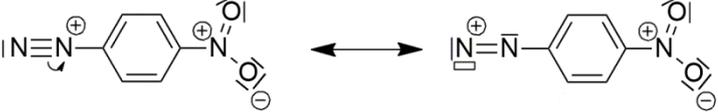
V : La chimie de l'azote (5,75 points)

1	$1s^2 2s^2 2p^3$ Electrons de valence : $2s^2 2p^3$
2	groupe : 15 période : 2
3	alcalino-terreux : Be ($1s^2 2s^2$) halogène : F ($1s^2 2s^2 2p^5$)
4.a)	

	 <p>HNO₃</p>
	 <p>NO₂⁻</p>
	 <p>NO₂⁺</p>
	 <p>NO₂</p>
4.b)	NO₃⁻ et HNO₃ : AX₃ : Trigonal plan
4.c)	<p>NO₂⁻ α = 115 ° (<120 °)</p> <p>NO₂ α = 132 ° (>120 °)</p> <p>NO₂⁺ α = 180 °</p>

VI : Les colorants azoïques (8,5 points)

1.	<p>p-nitroaniline (1) < aniline (4.6) < p-anisidine (5.4)</p> <p>1) Si on compare les formes basiques de l'aniline et le p-nitroaniline, l'effet mésomère attracteur de la fonction Nitro rend cette base moins réactive que l'aniline car le doublet de l'azote peut se délocaliser plus loin, sur l'oxygène. La p-nitroaniline est donc une base moins forte que l'aniline : pKa (nitroaniline) < pKa (aniline)</p> <p>2) Si on compare les formes acides de l'aniline et de la p-anisidine, l'effet mésomère donneur du groupement méthoxy stabilise cet acide. Or une base est d'autant plus forte que son acide conjugué est stabilisé donc la p-anisidine est une base plus forte que l'aniline : pKa (anisidine) > pKa (aniline).</p>
2.a)	m(naphtol) = 3,9 g (2CS)
2.b)	<p>m(rouge de para) th = 7,9 g</p> <p>rdt = 89% → m(rouge de para) exp = 7,0 g</p>
2.c)	 <p>Les atomes sont coplanaires</p> <p>Libre rotation autour de la liaison α impossible</p>

<p>2.d)</p>	
	<p>1. sp² 2. sp² 3. sp³</p>
<p>2.e)</p>	 <p>liaison triple d(N-N) ~ 1,10 Å</p> <p>liaison double d(N-N) ~ 1,25 Å</p> <p><</p>