

Contrôle terminal CHIM3B

Calculatrices autorisées. Il sera tenu compte du français et de la présentation dans la notation des copies

A - Structure cristallographique (45 min / 7,5 points)**Etude d'un cristal ionique BaTiO₃**

Le cristal ionique de BaTiO₃ présente une structure dite de *type pérovskite* dans laquelle les ions Ba²⁺ occupent les sommets d'un cube, les ions O²⁻ les milieux des faces et les ions Ti⁴⁺ le centre du cube.

A1. Faire un schéma de la maille et préciser son contenu.

A2. Faire trois schémas représentant la position des ions dans les plans suivants, en précisant à chaque fois le jeu d'indices de Miller correspondant au plan dessiné, et en respectant les rapports d'échelle des côtés de ces plans :

- un plan correspondant à une face du cube,
- un plan parallèle au précédent décalé de $a/2$, a étant l'arête du cube et donc le paramètre de la maille,
- un plan contenant deux arêtes parallèles mais n'appartenant pas à une même face du cube.

A3. Quelle est la coordinence des ions titane et des ions baryum (vis-à-vis des ions O²⁻), et des ions O²⁻ vis-à-vis des ions Ba²⁺ puis vis-à-vis des ions Ti⁴⁺ ?

A4. Dans une structure idéale, les anions sont tangents aux cations. Montrer que dans ce cas il existe une relation entre les rayons ioniques :

$$r(\text{Ba}^{2+}) + r(\text{O}^{2-}) = k [r(\text{Ti}^{4+}) + r(\text{O}^{2-})]$$

et déterminer la valeur de k .

A5. La masse volumique du titanate de baryum est de $6,08 \text{ g.cm}^{-3}$. Calculer le paramètre de maille a .

Données : Ba : 137,3 g/mol ; Ti : 47,9 g/mol ; O : 16 g/mol ; $N = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$

B – Diagramme de phases Eau-Phénol (45 min / 7,5 points)

Le diagramme isobare du système Eau/Phénol est représenté en annexe. Les compositions sont exprimées en **fractions massiques**.

B1. Compte tenu de l'allure du diagramme, l'eau et le phénol sont-ils miscibles à l'état liquide ? Comment appelle-t-on cette courbe ?

On mélange 25g de phénol avec 75g d'eau à 30°C.

B2. Le mélange est-il monophasé ou biphasé ? Indiquer la nature de la (ou des) phase(s).

B3. Déterminer la (ou les) composition(s) de la (des) phase(s) du système.

B4. Calculer la (ou les) masse(s) de la (ou des) phase(s) du système.

B5. Calculer la masse de phénol dans la (ou les) phase(s) du système.

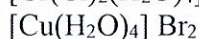
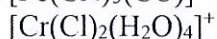
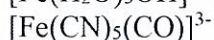
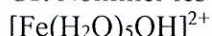
B6. A quelle température faut-il chauffer le système pour changer le nombre de phases du système ?

B7. Quelle quantité d'eau faut-il ajouter au système pour en changer le nombre de phases ?

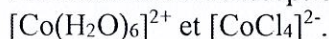
B8. Si on avait mélangé par erreur 25g d'eau avec 75g de phénol à 30°C, quel serait l'impact sur le système ? Ne pas faire de calculs.

C – Composés de coordination (30 min / 5 points)

C1. Nommer les complexes suivants :



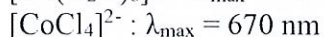
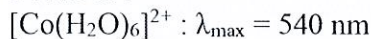
C2. Le cobalt est susceptible de former deux types de complexes de géométrie différente :



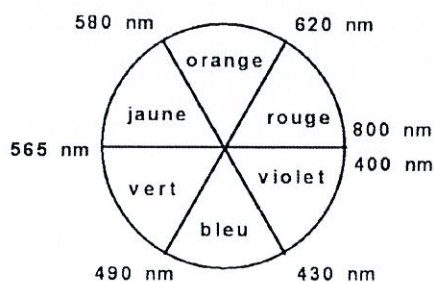
Les spectres d'absorption ont montré la présence d'une seule bande d'absorption pour chacun de ces deux complexes.

- Quelle est la coordination du complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$?
- Quelles sont les deux coordinations possibles pour le complexe $[\text{CoCl}_4]^{2-}$?
- Donner la couleur des complexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, en justifiant la réponse.
- Donner la relation entre l'énergie de dédoublement du champ cristallin (Δ_o) et la longueur d'onde λ . En déduire, sans effectuer de calculs et en justifiant la réponse, quel complexe entre $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ présente la transition électronique la plus énergétique.
- Schématiser le remplissage des niveaux électroniques 3d dans $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ en sachant que l'eau est un ligand à champ faible.

Données :



Z (Co) = 27



C3. Les ions maléate Mal^{2-} forment le complexe très stable $CuMal$ avec les ions Cu^{2+} .

- f) Exprimer, en expliquant votre raisonnement, le potentiel standard du couple $CuMal/Cu$ en fonction du potentiel standard du couple Cu^{2+}/Cu et de la constante de dissociation K_d du complexe $CuMal$.
- g) Montrer que l'oxydation du cuivre est thermodynamiquement favorisée lorsque ce métal est dans un milieu riche en ions maléate.

N° d'anonymat :

ANNEXE

Diagramme d'équilibre liquide/vapeur isobare du système Eau-Phénol

