

Concours d'accès au doctorat 3^{ème} cycle 2022/2023

Domaine : Sciences de la Matière	Filière : Chimie
Épreuve : Chimie inorganique-Cinétique chimique Chimie de surface et catalyse.	Date : Samedi 04/02/ 2023
	Durée : 1h30

Sujet N°3

Partie A

Le cuivre Cu est l'un des métaux les plus anciennement connus. À l'état pur, ce métal est doté de propriétés très intéressantes : excellentes conceptions électrique et thermique, bonne résistance à la corrosion, effet bactéricide,...

Données : $M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{Ag}) = 107,87 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,00 \text{ g mol}^{-1}$; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

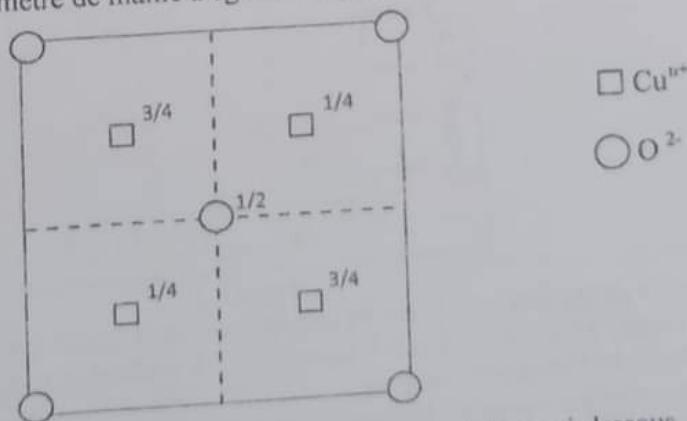
I. Étude du métal cuivre et d'un alliage de cuivre

Le cuivre Cu est un élément du bloc d qui cristallise dans le système cubique.

- Rappeler la relation entre le paramètre de maille a et le rayon R d'un métal pour les deux types de réseaux suivants :
 - Réseau cubique centré,
 - Réseau cubique à faces centrées.
- Sachant que le volume de la maille du cuivre est égal à $22,62 R^3$, montrer que ce métal adopte un réseau cubique à faces centrées.
- Dans la structure du cuivre, lequel des plans réticulaires suivants (010), (110), (111) est le plan de densité maximale ?
- À partir de l'expression de la compacité d'une structure cristalline, montrer que la proportion de vide dans la structure du cuivre est de 26%.
- Il existe de nombreux alliages de cuivre qui présentent de multiples applications. Considérons l'alliage dans lequel des atomes d'argent sont positionnés aux huit sommets de la maille cubique à faces centrées du cuivre.
 - À quel type de solution solide appartient cet alliage ?
 - Déterminer la formule chimique de cet alliage. En déduire alors son pourcentage atomique en argent.

II. Étude d'un oxyde de cuivre

La figure ci-dessous représente la projection cotée, sur le plan (xoy), de la structure d'un oxyde de cuivre Cu_xO_y cristallisé dans le système cubique avec un paramètre de maille a égal à 427 pm.



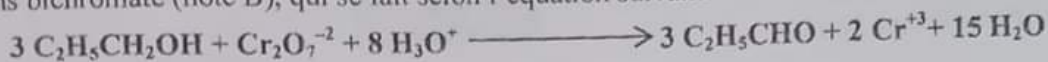
- Décrire le contenu de la maille en reproduisant et en complétant le tableau ci-dessous.

Ion	Cu^{2+}	O^{2-}
Position		
Coordonnées réduites		
Nombre		
Coordinnence		

- Déterminer la formule chimique de cet oxyde puis déduire la charge des ions cuivre.
- Déterminer la masse volumique de cet oxyde.

Partie B

I. On se propose d'étudier, en phase liquide, la réaction d'oxydation du propanol (noté ci-dessous A) en propanal, en présence d'ions bichromate (noté B), qui se fait selon l'équation suivante :



Cette réaction admet un ordre global entier et se fait à température et pH constants.

Dans un premier temps, on réalise un mélange réactionnel tel que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 250 \text{ mmol.L}^{-1}, [\text{A}] = 75 \text{ mmol.L}^{-1}, [\text{B}] = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}.$$

Le suivi de la variation de la concentration de l'un des réactifs permet de tracer la droite sur la Figure 1 où C_0 et C_t représentent les concentrations du réactif respectivement aux instants $t = 0$ et t .

D'autre part, une série d'expériences a été conduite en faisant varier la concentration initiale en alcool entre 50 et 125 mmol.L^{-1} et en maintenant les autres concentrations initiales inchangées.

Les différentes valeurs de la constante de vitesse déterminées ont été représentées en fonction de la concentration initiale de l'alcool et la droite obtenue est représentée sur la Figure 2.

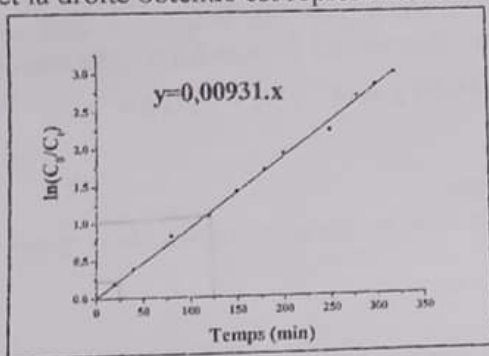


Figure 1

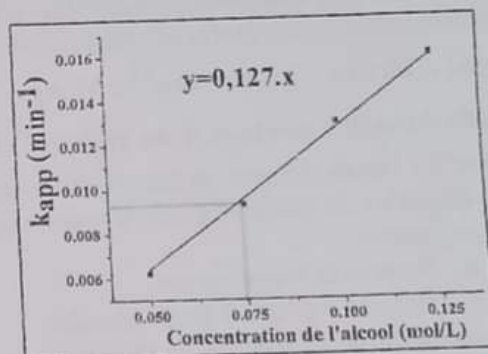


Figure 2

- 1) Donner l'expression de la vitesse de la réaction.
- 2) Montrer que l'expression de la vitesse de la réaction peut se mettre sous une forme simplifiée.
- 3) Intégrer l'équation trouvée et déterminer l'ordre partiel et la constante de vitesse.
- 4) Que peut-on déterminer à partir de la Figure 2 ?

II. La synthèse du propanal peut également se faire par déshydrogénation du propanol en phase gazeuse en utilisant un catalyseur solide de formulation $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$. La réaction se fait à 633 K selon l'équation suivante :



L'étude cinétique a conduit à la courbe ci-dessous qui donne la variation de la vitesse (r) en fonction de la pression du réactif.

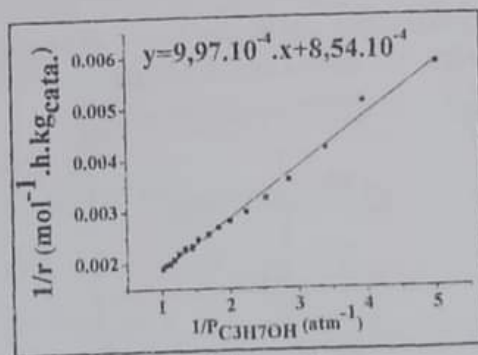


Figure 3

- 1) Quel pourrait être le mécanisme de la réaction ? Citer les hypothèses sur lesquelles se base ce mécanisme.
 - 2) Donner les étapes du mécanisme, en admettant que l'hydrogène ne s'adsorbe pas à la surface du catalyseur. Ecrire l'équation de vitesse qui découle du mécanisme proposé.
 - 3) En considérant la Figure 3, que peut-on conclure par rapport à l'adsorption du propanol ?
 - 4) A partir de l'équation finale de la vitesse, déterminer la constante de vitesse de la réaction ainsi que la constante d'adsorption du propanol sur la surface du solide.
- III. Quels sont les avantages de l'utilisation d'un catalyseur solide pour la synthèse du propanal ?

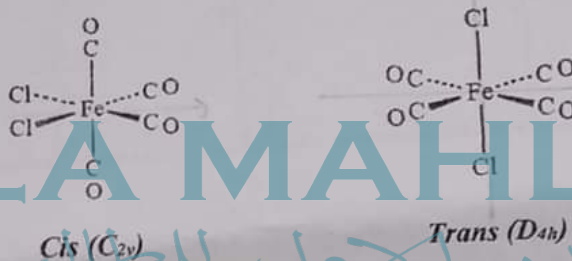
Concours d'accès au doctorat 3^{ème} cycle 2022/2023

Domaine : Sciences de la Matière	Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Computationnelle et Spectroscopie	Date : Samedi 04/02/ 2023
Épreuve : Théorie des groupes et spectroscopie vibrationnelle Spectroscopie électronique et Photochimie	Durée : 2H

Sujet 1

Exercice 1

Le complexe $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ présente deux isomères de géométrie illustrés ci-dessous.



Déterminer pour chaque isomère :

- La représentation des vibrations d'élongation des ligands CO, $\Gamma(\text{CO})$, et leur symétrie.
- L'activité de ces modes et le nombre des bandes observées en IR et en Raman.
- Conclusion.

Exercice 2

Les configurations électroniques de l'état fondamental et du premier état excité de la molécule CO sont :

$$X^1\Sigma^+ : (1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^2(1\pi)^2(3\sigma)^2$$

$$a^3\Pi : (1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^2(1\pi)^2(3\sigma)^1(1\pi^*)^1$$

- Rappeler les règles de sélection pour les transitions électroniques des molécule diatomiques. Est-ce que la transition entre ces deux états est permise ?
- Calculer l'énergie au point zéro (en cm^{-1}) pour chaque état.
- Calculer les énergies de dissociation \overline{D}_0'' et \overline{D}_0' . On donne $\overline{D}_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$.

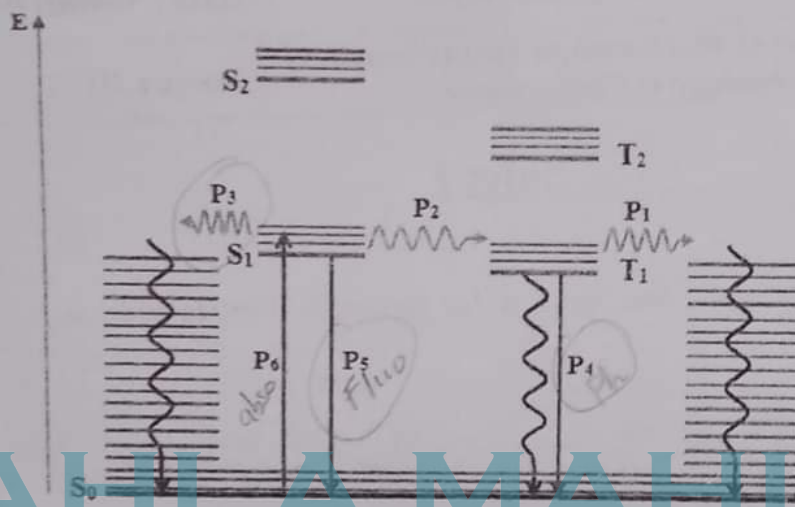
Données : Les constantes spectroscopiques de CO sont reportées dans le tableau suivant :

Etat	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e \chi_e$ (cm ⁻¹)
X ¹ Σ ⁺	2167	13,3
a ³ Π	1743	14,4

Exercice 3

La figure 1 indique les processus de passage entre les différents états électroniques d'un composé A.

Figure 1



- 1- Définir le diagramme de la figure 1. Nommer les différents processus P₁, P₂, P₃, P₄, P₅ et P₆, ainsi que les termes S₀, S₁, S₂, T₁, et T₂.
- 2- Quelles sont les principales différences entre P₃, P₄ et P₅ ?
- 3- Expliquer pourquoi le processus P₂ est renforcé dans les systèmes contenant des atomes lourds ?
- 4- Définir puis calculer le rendement quantique du processus P₅. Quelles sont les facteurs qui influencent l'intensité de ce processus ?

Données : $\Phi_{p_2} = 0.72$, $k_{p_5} = 6.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $\tau(S_1) = 4.5 \text{ ns}$, $\tau(T_1) = 0.09 \text{ s}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$, $C = 2.9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $D \cong \frac{2}{1}H$.

Tables de caractères

D_{2h}	E	$2C_2$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_2$	σ_v	$2\sigma_v$	$2\sigma_v'$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A_u	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
B_g	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B_u	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)
A_g	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	(xz, yz)
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_g	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_g	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
A_1	1	1	1	1	z
A_2	1	1	-1	-1	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x