

Exercice 1

Le plomb ($M = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$) cristallise dans un réseau cubique de paramètre de maille $a = 495 \text{ pm}$. On mesure une masse volumique de $\rho = 11,34 \text{ g.cm}^{-3}$.

1. Déterminer le type de maille (cfc ou cc) dans laquelle le plomb cristallise. Quelle est la coordonnée du plomb?
2. Calculer le rayon atomique r_{at} du plomb.
3. Donner la position et calculer l'habitabilité des sites interstitiels.

1. On note z le nombre d'atomes par maille.

$$\text{Alors, } \rho = \frac{\text{masse des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{z M / N_A}{a^3}$$

$$\text{D'où } z = \frac{N_A \rho a^3}{M} \quad \text{A.N : } z = 4$$

On, on sait que $z = 4$ pour le cfc et $z = 2$ pour le cc

Donc structure cfc. coordination = 12

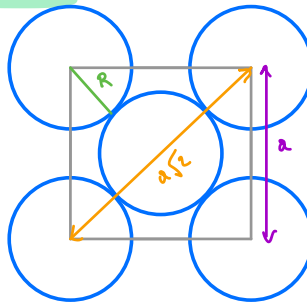
attention aux unités:

$$M = 0,2072 \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$a = 4,95 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\rho = 11,34 \cdot 10^4 \text{ kg.m}^{-3}$$

2. Vue du cfc sur une face:



On voit facilement que

$a\sqrt{2} = 4R$ (c'est la relation rayon - paramètre pour le cfc)

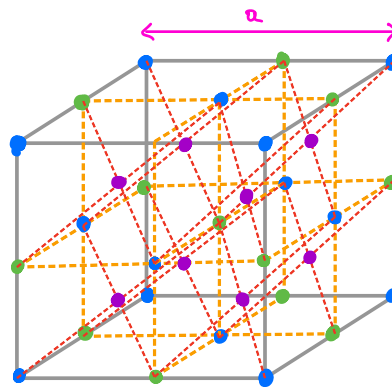
$$\text{A.N : } R = 175 \text{ pm}$$

noté nat dans l'énoncé

3. 4 atomes / maille
($8 \times 1/8 + 6 \times 1/2$)

4 sites O / maille
($1 \times 1 + 8 \times 1/4$)

8 sites T / maille
(8×1)



• atomes
(sommets et centres faces)

• sites O (centre cube et milieu arêtes)

• sites T (centres "petits cubes" de côté $a/2$)

habitabilité d'un site O : atome (rayon R) et site O (rayon r) tangents le long

d'une arête $\Rightarrow a/2 = R + r$

$$\text{mais } a\sqrt{2} = 4R \Rightarrow \frac{4R}{2\sqrt{2}} = R + r \Rightarrow R(\sqrt{2} - 1) = r$$

$$\Rightarrow \frac{r}{R} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,41 \leftarrow \text{habitabilité site O}$$

habitabilité d'un site T : atome (R) et site T (r) tangents le long de la "grande diagonale" d'un "petit cube" de côté $a/2$

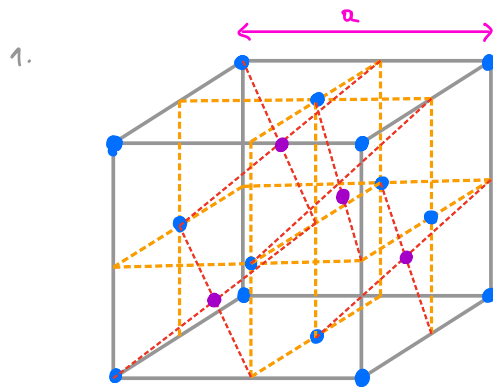
Donc $a\sqrt{3}/4 = r + R$ et toujours $a\sqrt{2} = 4R$

$$\Rightarrow R \frac{\sqrt{3}}{2} = r + R \Rightarrow \frac{r}{R} = \frac{\sqrt{3}}{2} - 1 = 0,225 \leftarrow \text{habitabilité site T}$$

Exercice 2

La structure du chlorure de cuivre (I) est de type ZnS (réseau hôte cfc et occupation de $\frac{1}{2}$ des sites tétraédriques).

- Dessiner la maille correspondante et déterminer le nombre de motifs par maille, la coordonnée de l'anion et du cation.
- Les rayons ioniques du cation et de l'anion valent respectivement 96 et 181 pm. Calculer le paramètre de maille, la compacité et la masse volumique.



Les sites T occupés (4 sur 8) sont "en opposition":
2 petits cubes "occupés" sont tangents par une arête, pas par une face.

- S^{2-} les anions, plus gros, forment toujours le réseau hôte.
- Cu^{2+}

Coordonnées:

S^{2-} / S^{2-} : 12 (coordonnée du cfc)

Cu^{2+} / S^{2-} : 4 (sites T)

Cu^{2+} / Cu^{2+} : 12 (les Cu^{2+} entre eux forment un réseau cfc aussi)

S^{2-} / Cu^{2+} : 4 (on peut renverser les choses)
 S^{2-} dans les sites T du réseau formé par les Cu^{2+}

2. tangence le long de la grande diagonale
d'un petit cube $\Rightarrow \frac{a\sqrt{3}}{4} = R + r$

A.N : $a = 640 \text{ nm}$

Compacité :

$$C = \frac{\text{volume occupé par les atomes}}{\text{volume de la maille}}$$

$$= \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 + 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3}$$

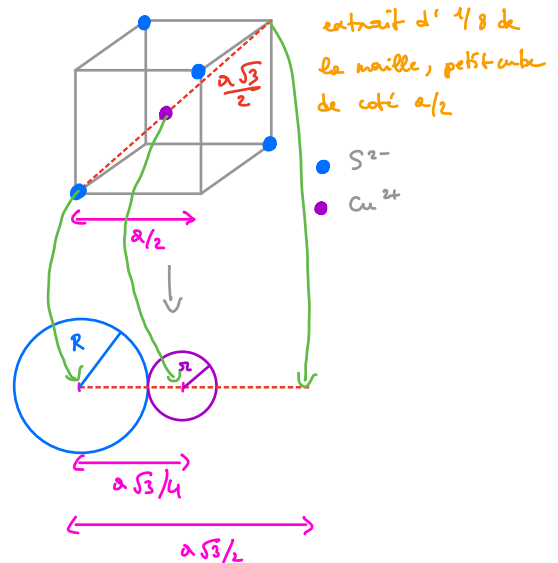
A.N : $C = 0,44$

masse volumique :

$$\rho = \frac{\text{masse des atomes}}{\text{volume de la maille}} = \frac{4 \cdot \frac{M_S}{N_A} + 4 \cdot \frac{M_{Cu}}{N_A}}{a^3}$$

A.N : $\rho = 2,42 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

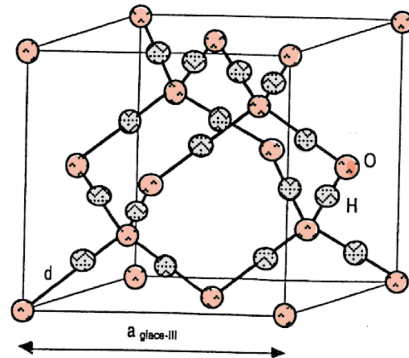
c'est 2,42 fois la masse volumique de l'eau ... ordre de grandeur raisonnable.



$M_{Cu} = 63,5 \text{ g/mol}$ $M_S = 32 \text{ g/mol}$
penser à convertir en kg/mol !

Exercice 3

Il existe plusieurs variétés allotropiques de la glace (11 connues). Une seule, appelée glace III, présente une symétrie cubique. La maille élémentaire est représentée ci dessous.



- 1) Décrire le réseau formé par les atomes d'oxygène
- 2) Compter le nombre d'atomes O et H par maille. Est-ce cohérent avec la formule de l'eau ?
- 3) Combien un atome O a-t-il de plus proches voisins ? Un atome H ?
- 4) Les atomes H ne sont pas exactement au milieu de deux atomes O : L'une des liaisons a une longueur de 100 pm et l'autre 176 pm. Expliquer pourquoi un atome H peut former deux liaisons et attribuer à chaque longueur la nature de la liaison.

1. C'est un réseau diamant, que l'on peut décrire comme cfc + occupation d'un site T sur 2, comme dans la blende (mais ce sont tous les mêmes atomes, de carbone).

2. Oxygène : $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8 \text{ atomes O / maille}$

cfc sites T

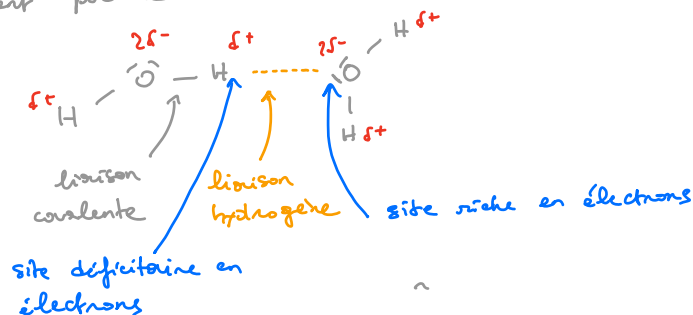
oui, c'est cohérent avec H_2O ...

Hydrogène : $16 \times 1 = 16 \text{ atomes H / maille}$

tous à l'intérieur de la maille

3. coordinences : O/H : 4 (même si ils ne sont pas tous à la même distance)
H/O : 2 (même remarque)

4. La longueur de 100 pm correspond à une liaison covalente O-H et la longueur de 176 pm à une liaison hydrogène due au caractère fortement polaire des liaisons O-H :



Exercice 4

Soit la réaction $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ à température et volume fixés. La réaction est du premier ordre et tous les composés sont en phase gazeuse (On pourra les assimiler à des gaz parfaits).

Le temps de demi-réaction vaut $t_{1/2} = 1550 \text{ s}$.

- 1) Etablir la relation entre la constante de vitesse et le temps de $\frac{1}{2}$ réaction. En déduire la constante de vitesse k .
- 2) Sachant que la pression totale en fin de réaction est de 1200 mm Hg, calculer la pression totale à $t=460 \text{ s}$.

1. On note $A \rightarrow \dots$ la réaction

$$v = - \frac{d[A]}{dt} \quad (\text{définition})$$

$$v = k[A] \quad (\text{loi de vitesse du 1^{er} ordre (A)})$$

$$D' \text{ où l'équation différentielle } \frac{d[A]}{dt} + k[A] = 0$$

$$\text{Solution : } [A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \text{on notera } c = c_0 e^{-kt} \quad \text{dans la suite}$$

$$\text{temps de } \frac{1}{2} \text{ réaction : } c(t = t_{1/2}) = \frac{c_0}{2} \Rightarrow c_0 e^{-kt_{1/2}} = \frac{c_0}{2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

$$\text{A.N : } k = 4,47 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

relation classique pour le 1^{er} ordre, à connaître.

2. $PV = n_{\text{tot}}RT$ où P est la pression totale et n_{tot} la quantité de matière totale de gaz.

Soit $P = c_{\text{tot}}RT$ avec $c_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}}}{V}$: concentration totale en espèces gazeuses

Il s'agit de relier c_{tot} et c , qui est la concentration du réactif CH_3OCH_3

On peut par exemple utiliser un tableau d'avancement.

$$c_{\text{tot}} = 3c_0 - 2c$$

$$= 3c_0 - 2c_0 e^{-kt}$$

$$= 3c_0 (1 - \frac{2}{3} e^{-kt})$$

$$D' \text{ où } P = 3c_0 RT (1 - \frac{2}{3} e^{-kt})$$

$$\text{Or, } P_{\infty} = c_{\infty} RT = 3c_0 RT$$

$$D' \text{ où } P = P_{\infty} (1 - \frac{2}{3} e^{-kt})$$

$$\text{A.N : } P(t=460\text{s}) = 549 \text{ mm Hg}$$

	CH_3OCH_3	CH_4	H_2	CO	total
initial	c_0	/	/	/	c_0
constant	$c = c_0 - x$	$x = c_0 - c$	$x = c_0 - c$	$x = c_0 - c$	$c_0 + 2x = 3c_0 - 2c$
final ($t \rightarrow \infty$)	0	c_0	c_0	c_0	$3c_0$

mm Hg signifie "millimètres de mercure",

c'est une unité de pression basée sur la correspondance $750 \text{ mm Hg} = 1 \text{ bar}$.

Cela fait référence au baromètre à mercure :

La hauteur h de mercure au dessus de la surface libre à la pression P_0 est reliée à

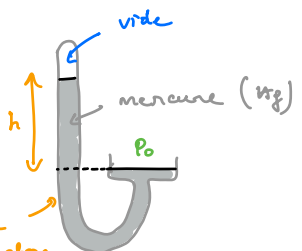
cette pression :

$$P_0 S = \rho g h S \Rightarrow P_0 = \rho g h$$

force de pression sur la colonne de mercure de hauteur h $\leftarrow$ poids de la colonne de Hg

tube de section S

avec $\rho = 13600 \text{ kg/m}^3$ pour le mercure et $g = 9,81$



Exercice 5

1. Les ions Ce^{4+} réagissent en solution acide avec H_2O_2 pour donner Ce^{3+} et O_2 . Pour des concentrations initiales de $9,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en Ce^{4+} et de $7,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ en H_2O_2 , la concentration en eau oxygénée évolue au cours du temps de la manière suivante :

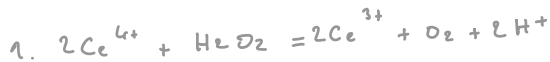
temps en ms	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	6,23	4,84	3,76	3,2	2,6	2,16	1,85	1,49	1,27	1,01

Montrer que cette réaction suit une cinétique d'ordre 1 apparent et évaluer la constante de vitesse.

2. La constante de vitesse d'une réaction de décarboxylation varie avec la température de la manière suivante :

température en $^{\circ}\text{C}$	20,07	36,87	50,03
k en 10^{-5} s^{-1}	1,8	13,1	43,0

Evaluer les paramètres d'Arrhénius E_a et A ainsi que la constante de vitesse à 70°C .



$[\text{Ce}^{4+}]_{\text{int}} \gg [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{int}}$ donc $[\text{Ce}^{4+}]$ va peu varier au cours de la réaction, donc la loi de vitesse $v = k [\text{Ce}^{4+}]^p [\text{H}_2\text{O}_2]^q$ peut s'écrire $v = k_{\text{app}} [\text{H}_2\text{O}_2]^q$ avec $k_{\text{app}} = k [\text{Ce}^{4+}]^p \approx \text{cste}$

On appelle cette situation (un des réactifs en large excès devant l'autre de manière à masquer son influence sur la cinétique) dégénérescence de l'ordre.

On veut ensuite montrer que $q=1$ et déterminer numériquement k_{app} .

On utilise la méthode intégrale : on suppose que $q=1$.

Alors, $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{int}} e^{-k_{\text{app}} \cdot t}$ (calcul classique de la cinétique du 1^{er} ordre)

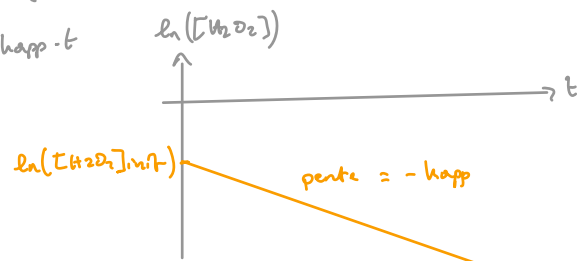
Donc $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]) : \ln([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{int}}) - k_{\text{app}} \cdot t$

C'est-à-dire que $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]) = f(t)$

est (si $q=1$) une droite de pente

$-k_{\text{app}}$.

Le mieux est d'effectuer une régression linéaire, ce qui permet de confirmer l'ordre 1 et d'obtenir k_{app} .



$$k_{\text{app}} = 100 \text{ s}^{-1}$$

obtenu par la régression linéaire

2. On utilise la loi d'Arrhénius :

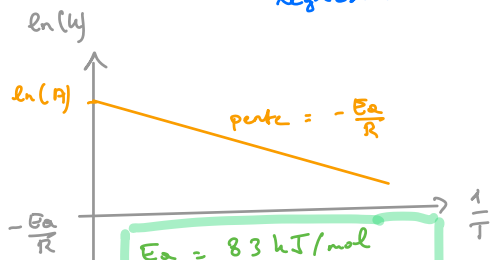
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\Rightarrow \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

donc $\ln(k) = f(1/T)$ donne une droite de pente $-\frac{E_a}{R}$

Là encore, on utilise une régression linéaire.

Attention, ne pas évaluer A à partir de l'ordonnée à l'origine $\ln(A)$, c'est trop imprécis -



$$E_a = 83 \text{ kJ/mol}$$

$$A \sim 1,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$k(70^{\circ}\text{C}) \approx 1,77 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$$

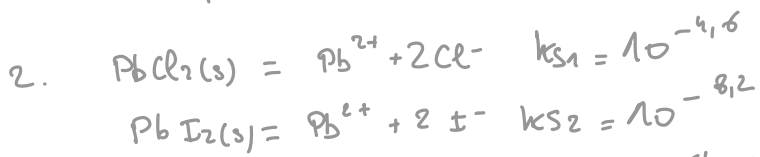
Exercice 6

Dans un tube à essais contenant 10 mL de nitrate de plomb de concentration $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, on ajoute quelques gouttes de chlorure de sodium de concentration $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$. On observe l'apparition d'un précipité blanc de chlorure de plomb (II).

1. Sachant que le pKs de ce précipité vaut 4,6 ; calculer le nombre de gouttes nécessaire à l'apparition du précipité
2. On ajoute alors de l'iodure de potassium dans le tube à essais. Sachant que le précipité d'iodure de plomb (II) a un pKs de 8,2 est-il plus ou moins soluble que le chlorure de plomb (II) ? En déduire ce qui se produit, écrire l'équation bilan de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.

1. La précipitation commence lorsque $[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = K_s$ (réaction $Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2(s)$)
 La concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$ du $(Pb^{2+}, 2NO_3^-)$ n'est quasiment pas modifiée par l'ajout de 20 gouttes par 10 mL, donc $[Pb^{2+}] \approx c_0$ jusqu'à la précipitation.
 Donc $[Cl^-] = \sqrt{\frac{K_s}{c_0}}$ lorsque la précipitation commence.

A.N : $[Cl^-]_{lim} = 0,016 \text{ mol/L}$. *il s'agit de la concentration Cl^- dans le tube à essais*
 Comme le volume du tube à essais est de $V_0 = 10 \text{ mL}$, la quantité de Cl^- nécessaire à la précipitation vaut $n = [Cl^-]_{lim} \cdot V_0 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
 La concentration de la solution (Na^+, Cl^-) est $c_1 = 0,5 \text{ mol/L}$.
 Il faut donc un volume $V_1 = \frac{n}{c_1} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ L} = 0,32 \text{ mL}$.
 Le volume d'une goutte est de l'ordre de $1/20 \text{ mL}$, donc il faut $\frac{0,32}{1/20} = 20 \times 0,32 = 6,4$.
 On compte les gouttes par nombres entiers --- donc il faut 7 gouttes.



La stoechiométrie des 2 précipités étant la même, les solubilités sont dans le même ordre que les K_s . Donc $PbCl_2$ est plus soluble que PbI_2 .
 Ainsi, PbI_2 va se former au détriment de $PbCl_2$.



$$K^o = \frac{[Cl^-]^2}{[I^-]^2} = \frac{[Pb^{2+}][Cl^-]^2}{[Pb^{2+}][I^-]^2} = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 10^{-4,6+8,2} \Rightarrow K^o = 10^{3,6}$$

ce qui confirme la formation de PbI_2

Exercice 7

On constitue la pile suivante à 25°C :

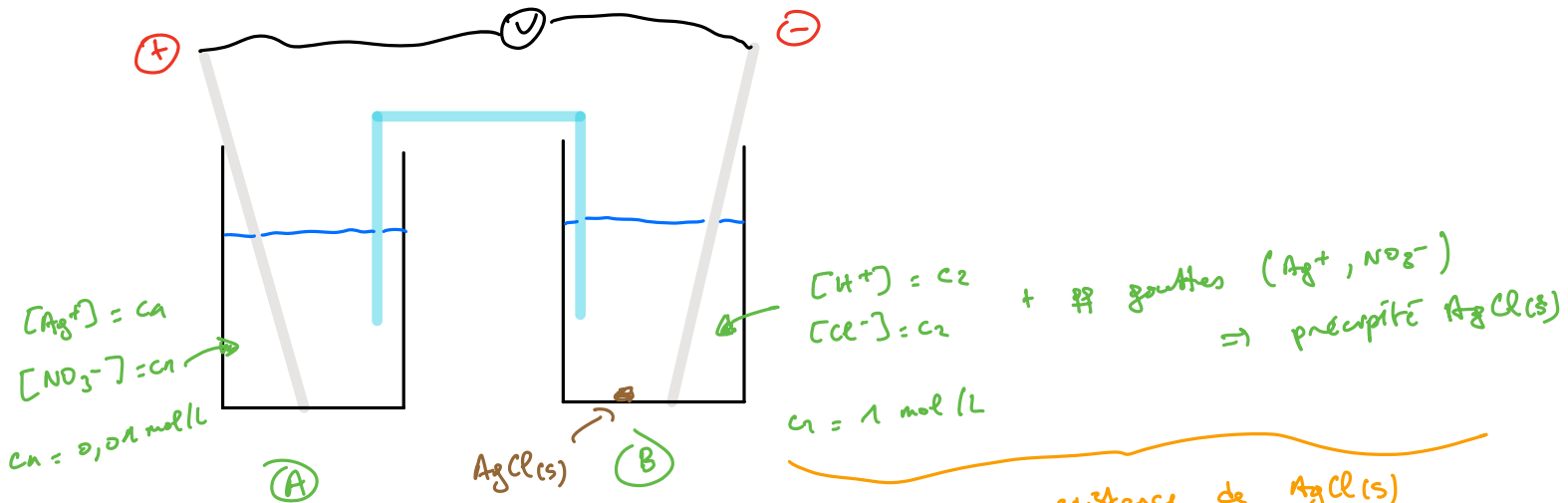
- Le compartiment A comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent de concentration $c_1 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Le compartiment B comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution d'acide chlorhydrique de $c_2 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans laquelle on verse quelques gouttes de solution de nitrate d'argent de telle sorte qu'un précipité apparaisse. On pourra négliger les variations de volume.

On mesure la fém de cette pile avec un voltmètre : $U_{AB} = 0,48 \text{ V}$.

1. En notant K_s le produit de solubilité du chlorure d'argent, exprimer la fém de la pile en fonction de pK_s , c_1 et c_2 .

2. En déduire la valeur de K_s .



$$[Ag^+]_A > [Ag^+]_B$$

$$E_A = E^\circ + 0,06 \log([Ag^+]_A)$$

$$E_A = E^\circ + 0,06 \log(c_1)$$

$$E_B = E^\circ + 0,06 \log([Ag^+]_B)$$

$$= E^\circ + 0,06 \log\left(\frac{K_s}{c_2}\right)$$

$$\text{D'où } U_{AB} = E_A - E_B$$

$$= 0,06 \log\left(\frac{c_1 c_2}{K_s}\right)$$

$$\text{et donc } K_s = c_1 c_2 10^{-\frac{U_{AB}}{0,06}}$$

- il y a existence de $AgCl(s)$
- $[Cl^-] \approx c_2$ (très peu a réagi pour former $AgCl$)
- $[Ag^+]$ quasiment nulle, mais fixée par l'équilibre de précipitation / dissolution :
 $AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$
 si équilibre : $[Ag^+][Cl^-] = K_s$
 d'où $[Ag^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} = \frac{K_s}{c_2}$

$$\underline{\text{A.N : } K_s = 10^{-10} \text{ (p}K_s = 10\text{)}}$$

Exercice 8

On ajoute de la poudre de fer en excès à une solution de chlorure de cadmium de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

1. Ecrire l'équation bilan de l'équation qui se produit et calculer sa constante d'équilibre.
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
3. Calculer le potentiel de la solution.

Données : $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$



$K^\circ = 10^{\frac{n_{\text{ech}}(E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}})}{0,06}}$ Ici, $n_{\text{ech}} = 2$, $E^\circ_{\text{ox}} = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}$ et $E^\circ_{\text{red}} = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}$

D'où $K^\circ = 10^{\frac{2(-0,40 - (-0,44))}{0,06}}$ A.N : $K^\circ = 21,5$

2. $Q = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{x}{c_0 - x}$ où c_0 est la concentration initiale en Cd^{2+} et x est l'avancement volumique

A l'équilibre, $Q = K^\circ$ donc $\frac{x}{c_0 - x} = K^\circ \Rightarrow x = \frac{K^\circ c_0}{1 + K^\circ}$

A.N : $x = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ $\Rightarrow$ $[\text{Fe}^{2+}] = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $[\text{Cd}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

3. A l'équilibre, les potentiels de tous les couples sont égaux.

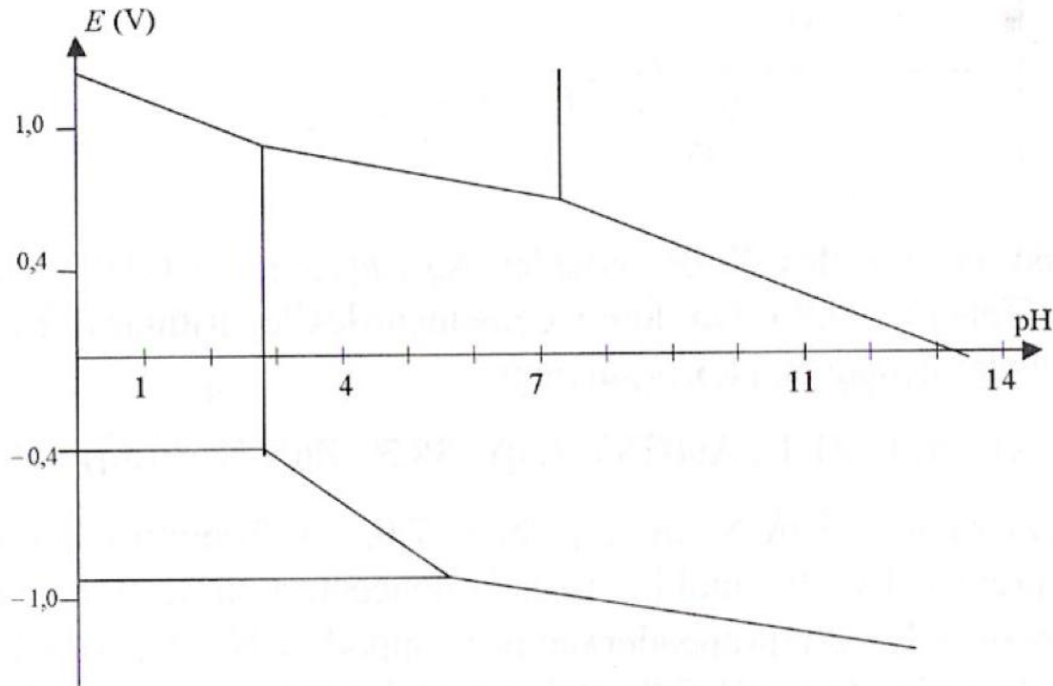
Donc $E = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} + \frac{0,06}{2} \log([\text{Fe}^{2+}]) = E^\circ_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} + \frac{0,06}{2} \log([\text{Cd}^{2+}])$

A.N : $E \approx -0,5 \text{ V}$

Exercice 9

On donne ci-dessous le diagramme potentiel-pH du chrome à 25°C, pour une concentration en espèces dissoutes de mol/L. Les espèces qui figurent dans ce diagramme sont $\text{Cr}_{(s)}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Cr}_2\text{O}_3(s)$; $\text{Cr}_{(aq)}^{2+}$; $\text{Cr}_{(aq)}^{3+}$ et CrO_4^{2-} .

1. Donner le nombre d'oxydation du chrome dans chacune de ces espèces
2. Placer ces différentes espèces dans le diagramme
3. On donne $E^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36 \text{ V}$. Déterminer l'équation de la "frontière" entre ces deux espèces
4. Superposer à ce diagramme celui de l'eau (on prendra l'activité de O_2 et H_2 égale à 1). On donne $E^\circ (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$
5. Commenter la stabilité dans l'eau des différentes espèces ci-dessus



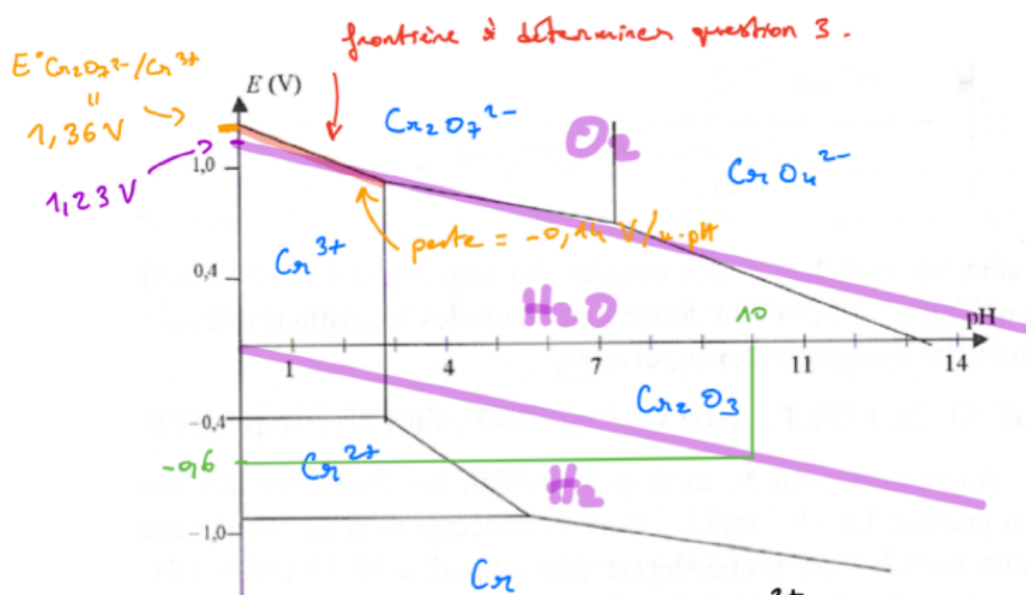
1. Cr : n.o = 0
 Cr^{2+} : n.o = +II
 Cr^{3+} : n.o = +III
 Cr_2O_3 : $2x + 3 \times (-2) = 0$, donc n.o = +III
 CrO_4^{2-} : $x + 4 \times (-2) = -2$, donc n.o = +VI
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2x + 7 \times (-2) = -2$, donc n.o = +VI
2. On classe les espèces par n.o croissants :

+VI	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ CrO_4^{2-}
+III	Cr^{3+} Cr_2O_3
+II	Cr^{2+}
0	Cr

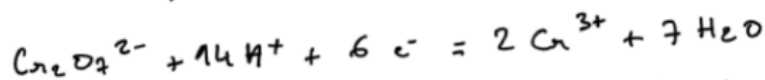
horizontalement : Cr^{3+} | Cr_2O_3 , l'oxyde (équivalent à l'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$) est à droite

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{CrO}_4^{2-}$: on peut voir ceci sous l'angle

acide-base : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
 acide + H_2O = base + H^+



3. Frontière (oblique) entre $Cr_2O_7^{2-}$ et Cr^{3+} :



c'est un cas d'intervention explicite des ions H^+ dans la $1/2$ équation (comme pour MnO_4^-/Mn^{2+} vu en cours)

formule de Nernst: $E = E^\circ + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \right)$

avec une concentration de trace $c_0 = 1 \text{ mol/l}$, cela donne:

$$E = E^\circ + 0,01 \log([H^+]^{14}) = E^\circ - 0,14 pH$$

sur la frontière

pente de $-0,14 V(u.pH)$

4. O_2/H_2O : $E = 1,23 - 0,06 pH$

H^+/H_2 : $E = -0,06 pH$

On ajoute sur le diagramme ci-dessus.

5. On voit que c'est le n.o. +III (Cr^{3+} / Cr_2O_3 selon le pH) qui est stable dans l'eau - Cr et Cr^{2+} seront oxydés, et les espèces du n.o. +VI seront réduites.