

# THERMODYNAMIQUE

1) Une température élevée est choisie pour accélérer la réaction. (La réaction étant exothermique est défavorisée thermodynamiquement par une température élevée)

2) On étudie l'équilibre :  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{g})$  :

- Effet d'une augmentation de pression à température fixée

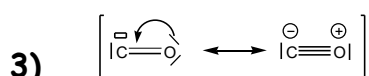
$$A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r} \quad \text{avec} \quad Q_r = \frac{x_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}}}{x_{\text{C}_3\text{H}_6} x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2}} \left( \frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

Ainsi, si P est augmentée :  $Q_r(P + dP) < Q_r(P) = K^\circ$ .  $A > 0$ , le système évolue dans le sens direct.

- Effet d'une augmentation à température et volume constants de la quantité initiale

d'alcène : on a toujours :  $A = RT \ln \frac{K^\circ}{Q_r}$  avec  $Q_r = \frac{n_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}}}{n_{\text{C}_3\text{H}_6} n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}} \left( \frac{VP^\circ}{RT} \right)^2$

Ainsi  $Q_r(\text{après ajout}) < Q_r(\text{avant}) = K^\circ$ .  $A > 0$ , le système évolue dans le sens direct.



La formule mésomère la plus probable (où l'octet est atteint) fait apparaître une charge partielle + sur l'oxygène, ce qui est très inhabituel.

4)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{g})$

EI	300	100	100	0	mol	
EEq	240	40	40	60	mol	$n_{\text{tot}} = 380 \text{ mol}$

A l'équilibre :  $K^\circ = Q_{\text{req}} = \frac{60 \times 380^2}{240 \times 40^2} \left( \frac{1}{30} \right)^2 = 2,5 \cdot 10^{-2}$

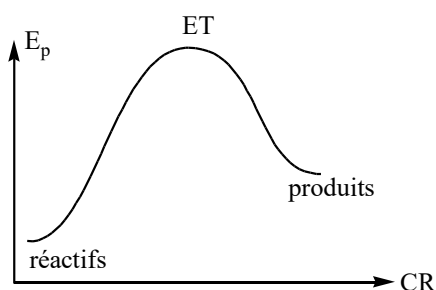
5)  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = 16,86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S^\circ = \frac{1}{T} (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ) = -303 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

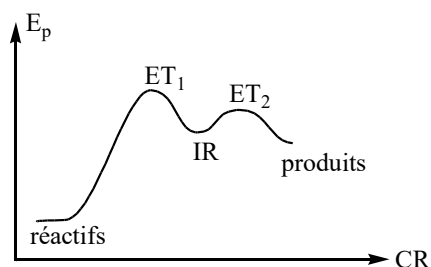
On trouve  $\Delta_r S^\circ < 0$  ce qui est cohérent avec la diminution du nombre de moles gazeuses et donc du désordre du système lors de la transformation.

6) Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une réaction sans intervenir dans le bilan réactionnel.

7) Profil énergétique d'une réaction endothermique :



sans catalyseur



avec catalyseur

Le catalyseur permet donc d'abaisser la barrière d'énergie potentielle.

8) En catalyse homogène, il est difficile de récupérer le catalyseur qui est soluble dans le milieu réactionnel.

# CINETIQUE : MECANISME REACTIONNEL

1) L'équation bilan de synthèse de l'eau (1) ne décrit pas un processus élémentaire car elle a une **molécularité de 3**, ce qui est peu probable (rencontre au même endroit et au même moment de trois molécules).

$$3) v_{f,H_2O} = \frac{d[H_2O]}{dt} = v_{(iv)} = v_4 = k_4[HO \bullet][H_2]$$

4) On applique l'approximation de l'état quasi-stationnaire pour chacun des radicaux :

$$(1) \frac{d[H \bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - v_5 \approx 0 \text{ soit } 2v_1 + v_3 + v_4 = v_2 + v_5$$

$$(2) \frac{d[HO \bullet]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 - v_6 \approx 0 \text{ soit } v_2 + v_3 = v_4 + v_6$$

$$(3) \frac{d[\bullet O \bullet]}{dt} = v_2 - v_3 \approx 0 \text{ d'où } v_2 = v_3$$

$$\text{On a donc dans (1) : } 2v_1 + v_4 = v_5 \Leftrightarrow 2k_1[H_2] + k_4[HO \bullet][H_2] = k_5[H \bullet]$$

$$\text{Dans (2) : } 2v_2 = 2v_3 = v_4 + v_6$$

$$\Leftrightarrow 2k_2[H \bullet][O_2] = 2k_3[\bullet O \bullet][H_2] = k_4[HO \bullet][H_2] + k_6[HO \bullet]$$

$$\text{Dans (3) : } k_2[H \bullet][O_2] = k_3[\bullet O \bullet][H_2]$$

$$\text{A partir de (2), on déduit : } [H \bullet] = \left( \frac{k_4[H_2] + k_6}{2k_2[O_2]} \right) [HO \bullet]$$

$$\text{On réinjecte dans (1) : } 2k_1[H_2] = \left( k_5 \left( \frac{k_4[H_2] + k_6}{2k_2[O_2]} \right) - k_4[H_2] \right) [HO \bullet]$$

$$\Leftrightarrow [HO \bullet] = \frac{2k_1[H_2]}{\left( k_5 \left( \frac{k_4[H_2] + k_6}{2k_2[O_2]} \right) - k_4[H_2] \right)} = \frac{4k_1k_2[H_2][O_2]}{k_4k_5[H_2] + k_5k_6 - 2k_2k_4[H_2][O_2]}$$

$$5) v_{f,H_2O} = \frac{d[H_2O]}{dt} = v_{(iv)} = v_4 = \frac{4k_1k_2k_4[H_2]^2[O_2]}{k_4k_5[H_2] + k_5k_6 - 2k_2k_4[H_2][O_2]}$$

# CRISTALLO

D'après CC INP PC 2016

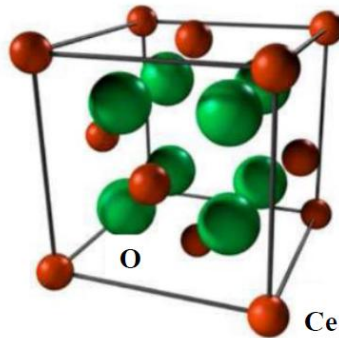
1) Le nombre d'oxydation de l'élément Ce dans  $CeO_2$  vaut **+IV**.

Ce :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2$

Le cérium possède 4 électrons de valence. Au degré d'oxydation + IV, il aura la configuration électronique du gaz noble qui le précède dans la classification périodique.

Enfin, il appartient au **bloc f**.

2) Représentation d'une maille de ce réseau cristallin :



Coordinance : **autour d'un ion  $O^{2-}$  on trouve 4 ions  $Ce^{2+}$**  (car  $O^{2-}$  est dans un site T);  
**autour d'un ion  $Ce^{2+}$ , on trouve 8 ions  $O^{2-}$**  (chaque sommet appartient à 8 cubes présentant chacun un ion  $O^{2-}$  à distance égale de l'ion  $Ce^{2+}$ ).

3) 
$$\rho = \frac{m_{\text{motifs}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{8 \cdot \frac{M_O}{N_A} + 4 \cdot \frac{M_{Ce}}{N_A}}{a^3}$$
. On trouve  $\rho = 7,22 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

4) Condition de contact :  $a\sqrt{3}/4 = r^- + r^+$

On trouve donc  $r^+ = 0,094 \text{ nm}$

$$C = \frac{V_{\text{motifs}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \cdot V_{\text{motif}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{8 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^{-3} + 4 \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^{+3}}{a^3} = 0,67.$$