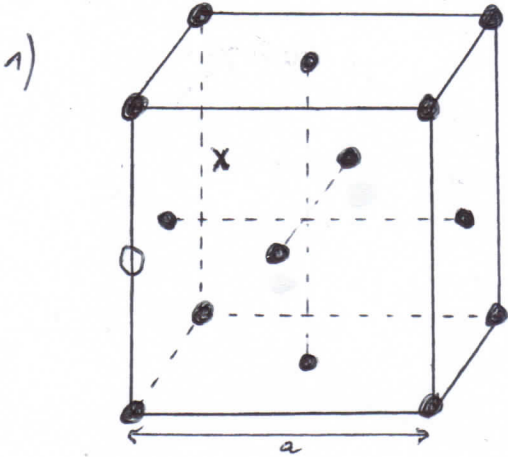


Autour des métaux de transition

Partie A: Etude cristallographique d'un composé

du chrome



● : O^{2-} : à chaque sommet du cube et au milieu de chaque face

X : sites tétraédriques : au milieu de chaque cube d'arête $\frac{a}{2}$

O : sites octaédriques : au centre du cube et au milieu de chaque arête

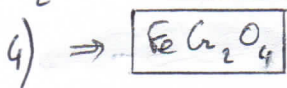
2) $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ ions } O^{2-} \text{ par maille}$
8 sommets / 6 faces / $E \rightarrow 2 \text{ mailles}$ / $E \rightarrow 8 \text{ mailles}$

3) 8 petits cubes d'arête $\frac{a}{2} \Rightarrow 8 \text{ sites tétraédriques par maille}$

$1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ sites octaédriques par maille}$
centre du cube / 12 arêtes / $E \rightarrow 4 \text{ mailles}$

$\frac{1}{8} \times 8 = 1 \text{ ion } Fe^{2+} \text{ par maille}$

$\frac{1}{2} \times 4 = 2 \text{ ions } Cr^{3+} \text{ par maille}$



neutralité électrique : $1 \times 2 + 2 \times t + 4 \times (-2) = 0 \Rightarrow t = 3$
 $\Rightarrow Cr^{3+}$

5) * contact sur une arête : $\frac{a}{2} = r(O^{2-}) + r_{\text{max}}^+$

$\Rightarrow r_{\text{max}}^+ = \frac{a}{2} - r(O^{2-}) = 70 \text{ pm}$

* contact sur la diagonale du cube : $\frac{a\sqrt{3}}{4} = r(O^{2-}) + r_{\text{max}}^+$

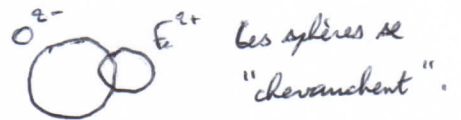
$\Rightarrow r_{\text{max}}^+ = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r(O^{2-}) = 42 \text{ pm}$

$(\sqrt{3} = 1,732)$

6) $r_{Fe^{2+}} > r_{\text{max}}^+$ et $r_{Cr^{3+}} < r_{\text{max}}^+$

\Downarrow
 impossible ! \hookrightarrow non contact $O^{2-}-Cr^{3+}$
 \hookrightarrow déformation du réseau (pour assurer le contact)
 \hookrightarrow le modèle des sphères dures est à remettre en

cause. Les liaisons ne sont pas entièrement ioniques, mais peuvent être en partie covalentes.



7) $\mu = \frac{\text{masse d'une maille}}{\text{volume d'une maille}} = \frac{4m_{\text{atome O}} + 2m_{\text{atome Cr}} + m_{Fe}}{a^3}$

$\mu = \frac{4 \frac{M_O}{N_A} + 2 \frac{M_{Cr}}{N_A} + \frac{M_{Fe}}{N_A}}{a^3}$

$\mu = \frac{4M_O + 2M_{Cr} + M_{Fe}}{N_A a^3}$

$N_A = 6,02 \times 10^{23}$ d'Avogadro

$M_O =$ masse molaire de l'atome d'oxygène

Partie B: Etude cinétique mettant en jeu un composé du chrome

$$8) \nu = k [A]^{\alpha} [\text{HCO}_4^-]^{\beta} [\text{H}^+]^{\gamma}$$

9) $b \ll a$ et $b \ll [\text{H}^+]_{0,1}$ dans l'état initial

On a réalisé une déséquence de l'ordre:

$$\Rightarrow [A] \simeq [A]_0 = a \text{ et } [\text{H}^+] \simeq [\text{H}^+]_{0,1} \quad \forall t$$

$$\Rightarrow \nu = k_1 [\text{HCO}_4^-]^{\beta} \text{ avec } k_1 = k a^{\alpha} [\text{H}^+]_{0,1}^{\gamma}$$

$$10) \nu = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HCO}_4^-]}{dt} \Rightarrow \nu = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCO}_4^-]}{dt}$$

$$\text{Si } \beta = 1: -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCO}_4^-]}{dt} = k_1 [\text{HCO}_4^-]$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{HCO}_4^-]}{[\text{HCO}_4^-]} = -2k_1 dt \Rightarrow \ln[\text{HCO}_4^-] = -2k_1 t + \ln b$$

alors la courbe $\ln[\text{HCO}_4^-] = f(t)$ doit être modélisable par une droite de pente $(-2k_1)$.

Voir figure 1, on a bien une droite $\Rightarrow \beta = 1$

$$\text{pente} = -0,0238 \text{ min}^{-1} = -2k_1 \Rightarrow k_1 = 0,0119 \text{ min}^{-1}$$

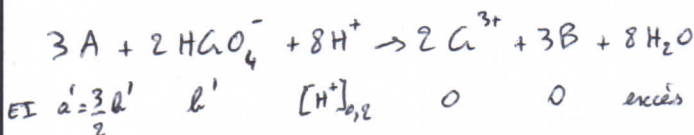
11) $a' \ll [\text{H}^+]_{0,2}$ et $b' \ll [\text{H}^+]_{0,2}$ dans l'état initial

On a encore réalisé une déséquence de l'ordre:

$$[\text{H}^+] \simeq [\text{H}^+]_{0,1} \quad \forall t$$

$$\Rightarrow \nu = k' [A]^{\alpha} [\text{HCO}_4^-] \text{ avec } k' = k [\text{H}^+]_{0,2}^{\gamma}$$

$$12) a' = \frac{3}{2} b'$$



$$\text{Et } a' = \frac{3}{2} b' \quad b' \quad [\text{H}^+]_{0,2} \quad 0 \quad 0 \quad \text{excès}$$

$$\text{et } a' - 3x \quad b' - 2x \quad \simeq [\text{H}^+]_{0,2} \quad 2x \quad 3x \quad \text{excès}$$

$$\Rightarrow [A] = a' - 3x = \frac{3}{2} b' - 3x = \frac{3}{2} (b' - 2x) = \frac{3}{2} [\text{HCO}_4^-] \quad \forall t$$

$$\Rightarrow \nu = k_2 [\text{HCO}_4^-]^{\alpha+1} \text{ avec } k_2 = \left(\frac{3}{2}\right)^{\alpha} k [\text{H}^+]_{0,2}^{\gamma}$$

$$13) \nu = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HCO}_4^-]}{dt} = k_2 [\text{HCO}_4^-]^{\alpha} \text{ si } \alpha = 1$$

$$\Rightarrow \frac{d[\text{HCO}_4^-]}{[\text{HCO}_4^-]^2} = -2k_2 dt \Rightarrow -\frac{1}{[\text{HCO}_4^-]} + \frac{1}{[\text{HCO}_4^-]_0} = -2k_2 t$$

$$\text{or } [\text{HCO}_4^-] = b' - 2x = b' - [\text{Cr}^{3+}] \text{ et } [\text{HCO}_4^-]_0 = b'$$

$$\Rightarrow \frac{1}{b' - [\text{Cr}^{3+}]} - \frac{1}{b'} = 2k_2 t$$

Si $\alpha = 1$, la courbe $\frac{1}{b' - [\text{Cr}^{3+}]} = f(t)$ doit être modélisable

par une droite, de pente $2k_2$, d'ordonnée à l'origine

$$\frac{1}{b'} = \frac{1}{10 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Voir figure 2, on a bien une droite d'ordonnée à l'origine $= 1,0 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Rightarrow \alpha = 1$$

$$\text{pente} = 1,0057 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} = 2k_2$$

$$\Rightarrow k_2 = 0,50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$14) \frac{k_2}{k_1} = \frac{\frac{3}{2} k [\text{H}^+]_{0,2}^{\gamma}}{k a [\text{H}^+]_{0,1}^{\gamma}} \Rightarrow \left(\frac{[\text{H}^+]_{0,2}}{[\text{H}^+]_{0,1}} \right)^{\gamma} = \frac{2k_2 a}{3k_1}$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{\ln \frac{2k_2 a}{3k_1}}{\ln \frac{[\text{H}^+]_{0,2}}{[\text{H}^+]_{0,1}}} = 2$$

$$k = \frac{k_1}{a [\text{H}^+]_{0,1}^2}$$

$$\text{ou } k = \frac{2k_2}{3 [\text{H}^+]_{0,2}^2}$$

$$k \text{ est en } \text{L}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

Partie C: Réduction de l'oxyde de chrome par le dihydrogène

15) loi de Hess: $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{Cr}_{(s)}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2_{(g)}) - \Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3_{(s)})$

(états standards de référence)

$\Rightarrow \Delta_r H^\circ = 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r S^\circ = 2S_m^\circ(\text{Cr}_{(s)}) + 3S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) - 3S_m^\circ(\text{H}_2_{(g)}) - S_m^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3_{(s)})$

$\Rightarrow \Delta_r S^\circ = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

16) relation de Van't Hoff: $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} > 0$
car $\Delta_r H^\circ > 0$

On veut favoriser le sens de formation de $\text{Cr}_{(s)}$, le sens direct

\Rightarrow on veut augmenter $K^\circ \Rightarrow d \ln K^\circ > 0$

\Rightarrow il faut $dT > 0 \Rightarrow$ augmenter la température

Rq: loi de Van't Hoff OK: $\uparrow T$ favorise le sens endothermique, ici le sens direct car $\Delta_r H^\circ > 0$

Rq: la pression n'est pas un facteur d'équilibre ($\sum \nu_i \nu_i = 0$)
(voir loi de Le Chatelier)

17) $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$

loi d'action des masses: $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$

$\Rightarrow K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

$\Delta_r G^\circ > 0$, $K^\circ \ll 1 \Rightarrow$ la réaction

n'est pas favorable thermodynamiquement.

18) $K^\circ = 1 \cdot 10^{-3} \ll 1 \Rightarrow \Delta_r G^\circ$ très grand et > 0 OK

* $-RT \ln K^\circ = -8,314 \times 1300 \times \ln 1 \cdot 10^{-3}$

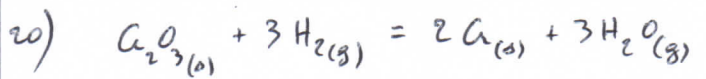
$\approx -1,0 \cdot 10^4 \times (-9 \ln 10)$ avec $\ln 10 \approx 2,3$

$\approx 1,0 \cdot 10^4 \times 20 = 2,0 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\approx 2,0 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\approx \Delta_r G^\circ = 225 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow$ en accord

19) $Q_r = \frac{a_{\text{Cr}_{(s)}}^2 \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^\circ}\right)^3}{1 \cdot \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ}\right)^3}$ $\Rightarrow Q_r = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)^3$



EI $5,0 \cdot 10^{-4}$ 0,1 0 0

E $5,0 \cdot 10^{-4} - x$ $0,1 - 3x$ $2x$ $3x$

21) $Q_r = \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)^3 = \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \frac{RT}{V}}{n_{\text{H}_2} \frac{RT}{V}}\right)^3 = \left(\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}}\right)^3$

À l'équilibre, $Q_r = K^\circ \Rightarrow \left(\frac{3x_{\text{eq}}}{0,1 - 3x_{\text{eq}}}\right)^3 = 1 \cdot 10^{-3}$

$n_{\text{Cr}_2\text{O}_3_{(s)}} > 0 \Rightarrow x \leq 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

$\Rightarrow 0,1 - 3x_{\text{eq}} \approx 0,1$

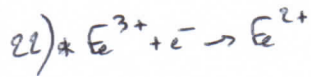
$\Rightarrow \left(\frac{3x_{\text{eq}}}{0,1}\right)^3 = 1 \cdot 10^{-3} \Rightarrow 27x_{\text{eq}}^3 = 10^{-12}$

$\Rightarrow x_{\text{eq}}^3 = \frac{10^{-12}}{27}$

$\Rightarrow x_{\text{eq}} = \frac{10^{-4}}{3} \Rightarrow x_{\text{eq}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

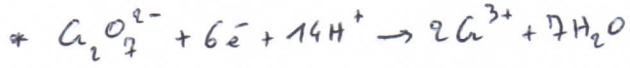
$n_{\text{Cr}_{(s)}_{\text{eq}}} = 2x_{\text{eq}} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

Partie D: Etude thermodynamique d'une pile



$$E_A = E_2^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_2^0 = 0,77V$$

$[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$



$$E_B = E_1^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cu_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cu^{3+}]^2}$$

$\frac{14}{2} = 7$
1 (advent)

$$E_B = E_1^0 - 0,14 pH + 0,01 \log \frac{C}{C^2} = E_1^0 - 0,01 \log C$$

$$= 1,33 - 0,01 \log 0,06 = 1,34V$$

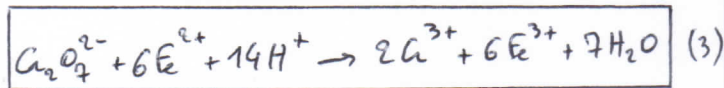
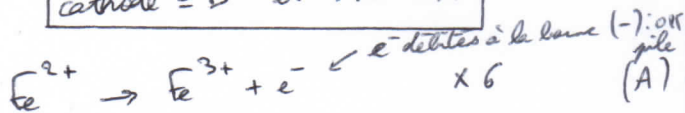
* $E_B > E_A \Rightarrow B = \oplus$ et $A = \ominus$

* fem $e = E^{\oplus} - E^{\ominus} = E_B - E_A \Rightarrow e = 0,57V$

23) Dans une pile, il y a des transformations spontanées

L'oxydant le plus fort est réduit (à la borne \oplus), à la cathode.

cathode = B et anode = A



24) (3) = 6 x (A) + (B) $\Rightarrow \Delta_n G^0 = 6\Delta_n G_A^0 + \Delta_n G_B^0$

$$\Rightarrow \Delta_n G^0 = 6 (+1F E_2^0) + (-6F E_1^0)$$

$$\Rightarrow \Delta_n G^0 = -6F (E_1^0 - E_2^0)$$

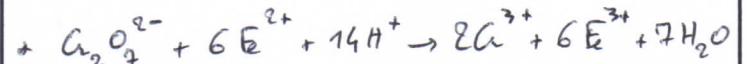
loi d'action des masses: $\Delta_n G^0 = -RT \ln K^0$

$$\Rightarrow \frac{RT}{F} \ln K^0 = 0,06 \log K^0 = 6 (E_1^0 - E_2^0)$$

$$\Rightarrow K^0 = 10^{\frac{E_1^0 - E_2^0}{0,01}} = 10^{56}$$

25) * Quand la pile est usée, $e = 0$, $E_A = E_B$, $Q_n = K^0$

* $K^0 = 10^{56} \gg 1 \Rightarrow$ réaction quasi-totale



Et $0,06 \quad 0,06 \quad \quad \quad 0,06 \quad 0,06$

t $0,06-x \quad 0,06-6x \quad \quad \quad 0,06+2x \quad 0,06+6x$

Le réactif limitant est à l'évidence Fe^{2+} .

$$\Rightarrow x_f = \frac{0,06}{6} = 0,01 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[Cu_2O_7^{2-}]_f = 0,06 - 0,01 = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[Cu^{3+}]_f = 0,06 + 2x_f = 0,08 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[Fe^{3+}]_f = 0,06 + 6x_f = 0,12 \text{ mol. L}^{-1}$$

Partie E: Etude d'une solution contenant du bismuth dissous

5% < 23% < 45% OK!

en accord avec l'énoncé!

26) Ça correspond au maximum du pic d'absorption.

A cette longueur d'onde, l'absorbance mesurée sera plus importante, ce qui atténuera les effets de mesure.

27) loi de Beer-Lambert: $A = \sum_i \epsilon_i(\lambda) l C_i$

ϵ_i = coefficient d'absorption (ou d'extinction) molaire de l'espèce i

l = longueur de la cuve

C_i = concentration de l'espèce i

$Zn(H_2O)_6^{2+}$ est incolore $\Rightarrow \epsilon(Zn(H_2O)_6^{2+}) = 0$

$$\begin{aligned} \Rightarrow A &= \epsilon(Cu(H_2O)_6^{2+}) l [Cu(H_2O)_6^{2+}] \\ &= \epsilon l C \propto C \end{aligned}$$

On obtient bien une droite passant par l'origine

28) pente = $\epsilon(Cu(H_2O)_6^{2+}) l$

$$\Rightarrow \epsilon = \frac{\text{pente}}{l} = \frac{12,033 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ cm}}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \epsilon &= 12 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ &= \text{coeff d'absorption (ou d'extinction) molaire} \\ &\text{de } Cu(H_2O)_6^{2+} \end{aligned}$$

$$29) A = \epsilon l C \Rightarrow C = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{0,62}{12 \times 1}$$

$$\Rightarrow C = 0,052 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

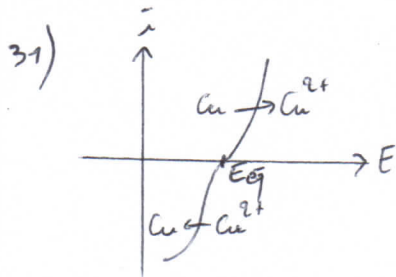
$$30) m_{Cu} = C V = 0,052 \times 5 \cdot 10^{-3} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} m_{Cu} &= m_{Cu} M_{Cu} = 2,6 \cdot 10^{-4} \times 64 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g} \\ &= 17 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$m_{Zn} = m_{\text{bismuth}} - m_{Cu} = 24 - 17 = 7 \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ en masse de Cu} &= \frac{17}{24} = 71\% & \% \text{ en masse de Zn} &= 23\% \end{aligned}$$

Partie F: Etude électrochimique d'une réaction d'oxydo-réduction



* Les systèmes relatifs aux couples du cuivre et de l'argent sont rapides, car l'électrode est parcourue par une forte intensité pour des valeurs de potentiel E voisines de E_{0g} .

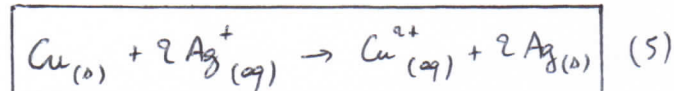
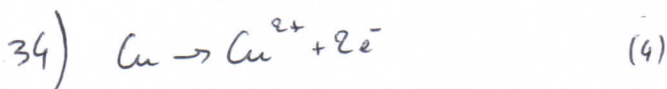
* Pour les couples de l'eau, on ne peut pas conclure car on ne sait pas où situer E_{0g} .

32) Ce sont des paliers de diffusion, qui apparaissent quand le transfert de matière par diffusion limite la cinétique. Le passage du courant se traduit par une réaction à l'électrode et apparaît la solution à son voisinage en la forme réagissante (Cu^{2+} et Ag^+ ici). Pour des courants faibles, la vitesse de diffusion est suffisante et ne limite pas la réaction. Pour des courants élevés, la réaction est limitée par diffusion (problème d'approvisionnement en réactif).

33) * $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$: H_2O est le solvant \Rightarrow présent en grande quantité

* $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2$: H_3O^+ = ion en très large excès

* $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ et $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+$: Cu et Ag sont les métaux constituant les électrodes, aucun déplacement n'est nécessaire!



35) (5) = (4) + 2 x (3) $\Rightarrow \Delta_r G_5^\circ = \Delta_r G_4^\circ + 2\Delta_r G_3^\circ$

$\Rightarrow -RT \ln K^\circ = +2F E_4^\circ + 2 \times (-F E_3^\circ)$
(loi d'action des masses)

$\Rightarrow \frac{RT}{F} \ln K^\circ = 0,06 \log K^\circ = 2(E_3^\circ - E_4^\circ)$

$\Rightarrow K^\circ = 10^{\frac{E_3^\circ - E_4^\circ}{0,03}} = 10^{15}$

$K^\circ \gg 1 \Rightarrow$ la réaction est favorable thermodynamiquement.

36) Cinétiquement, il existe une zone commune de potentiels où 2 demi-réactions redox peuvent se produire simultanément. La réaction est donc rapide.

Il n'existe pas d'électrons libres en solution aqueuse (les e^- libérés par Cu sont aussitôt captés par Ag^+).

Donc le point de fonctionnement du système global ne peut être que sur l'axe $i = 0$. Il y a égalité des vitesses d'échange électrochimiques.

$\Rightarrow i_c = -i_a$

\Rightarrow d'où le positionnement du potentiel mixte E_m du système.

NE RIEN ECRIRE DANS CE CADRE

Question 36

