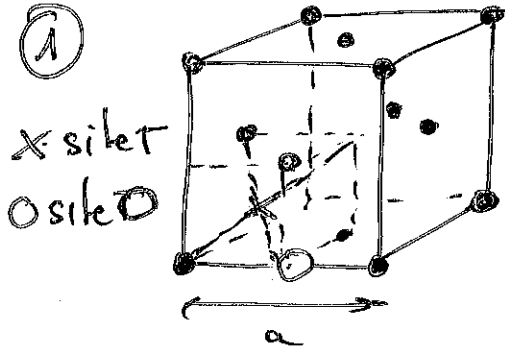


DS chimie MP\* N°4  
(D'après PT 2023)

Partie A: Etude cristallographique d'un composé de cuivre



Sites T aux centres  
des cubes de côté

$$\frac{a}{2}$$

Site O au milieu  
des arêtes + 1

Site O au centre de la maille CFC.

②  $N_{O^{2-}} = 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$

③  $N_T = 8$  ;  $N_O = 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$

$$N_{Fe^{2+}} = \frac{1}{8} \times N_T = 1$$

$$N_{Cr^{3+}} = \frac{1}{4} N_O = 1$$

Neutralité du cristal

$$1 \times 1 + 1 \times 2 - 4 \times 2 = 0$$

$$t = 4 - 1 = 3 \Rightarrow Cr^{3+}$$

⑤  $a = 2r(O^{2-}) + 2r_0 \Leftrightarrow r_0 = \frac{a - 2r(O^{2-})}{2}$

$$r_0 = \frac{420 - 2 \times 140}{2} = 70 \text{ pm}$$

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = r(O^{2-}) + r_T \Leftrightarrow r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r(O^{2-})$$

$$r_T = \frac{420\sqrt{3}}{4} - 140 = 42 \text{ pm}$$

⑥  $r(Fe^{2+}) > r_T$  mais  $r(Cr^{3+}) < r_0$   
les ions  $Cr^{3+}$  peuvent occuper des sites O  
sans déformer la maille mais les ions  $Fe^{2+}$  sont  
trop gros pour occuper un site T sans  
déformer la maille  $\rightarrow$  alliage de substitution?

⑦ 
$$\mu = \frac{M_{FeCr_2O_4}}{V_{maille}} = \frac{M(FeCr_2O_4)}{a^3 N_A}$$

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

⑧ 
$$v = k [A]^\alpha [HCrO_4^-]^\beta [H^+]^\gamma$$

⑨  $\frac{[A]}{[HCrO_4^-]} \sim 10 \gg 1$  et  $\frac{[H^+]}{[HCrO_4^-]} \sim 10 \gg 1$  ①

Dégénérescence de l'ordre:

$$\boxed{v = k_1 [HCro_4^-]^\beta} \quad \text{avec } k_1 = k [A]_0^\alpha [H^+]_{0,1}^\gamma$$

10)  $v = -\frac{1}{2} \frac{d[HCro_4^-]}{dt}$

Pour un ordre  $\beta = 1$ ,  $-\frac{1}{2} \frac{d[HCro_4^-]}{dt} = k_1 [HCro_4^-]$

$$\int_{[HCro_4^-]_0}^{[HCro_4^-]} \frac{d[HCro_4^-]}{[HCro_4^-]} = -\int_0^t k_1 dt \Rightarrow \ln \left( \frac{[HCro_4^-]}{[HCro_4^-]_0} \right) = -2k_1 t$$

La figure 1 montre bien que  $\ln [HCro_4^-] = f(t)$  est une fonction affine décroissante.

$$-2k_1 = -23,8 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \underline{k_1 = 11,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}}$$

11) Dans ce cas  $[H^+]_{0,2} \gg a'$  et  $[H^+]_{0,2} \gg b'$   
 $v = k' [A]^\alpha [HCro_4^-]^\beta$  avec  $k' = k [H^+]_{0,2}^\gamma$

On observe que A et  $HCro_4^-$  ont été introduits dans les proportions stoechiométriques ie

$$\frac{n_A}{3} = \frac{n_{HCro_4^-}}{2} \Rightarrow \frac{[A]_0}{3} = \frac{[HCro_4^-]_0}{2}$$

On aura donc  $\forall t \quad \frac{[A]}{3} = \frac{[HCro_4^-]}{2}$

$$\omega \quad v = k' \times \left(\frac{3}{2}\right)^\alpha [HCro_4^-]^{2+\alpha}$$

$$\boxed{v = k_2 [HCro_4^-]^{1+\alpha}}$$

13) Pour  $\alpha = 1$ ,  $v = k_2 [HCro_4^-]^2$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[HCro_4^-]}{dt} = k_2 [HCro_4^-]^2$$

$$\int_{[HCro_4^-]_0}^{[HCro_4^-]} \frac{d[HCro_4^-]}{[HCro_4^-]^2} = -\int_0^t k_2 dt$$

$$\frac{1}{[HCro_4^-]_0} - \frac{1}{[HCro_4^-]} = -2k_2 t$$

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

La figure 2 montre bien que  $\frac{1}{b' - [Cr^{3+}]} = f(t)$  est une fonction affine décroissante.

14)  $k_1 = k [A]_0^\alpha [H^+]_{0,1}^\gamma$  et  $k_2 = k \left(\frac{3}{2}\right)^\alpha [H^+]_{0,2}^\gamma$

Donc  $\frac{k_2}{k_1} = \frac{3}{2[A]_0} \left( \frac{[H^+]_{0,2}}{[H^+]_{0,1}} \right)^2$

$$Y \ln \left( \frac{[H^+]_{0,2}}{[H^+]_{0,1}} \right) + \ln \frac{3}{2[A]_0} = \ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)$$

$$Y = \frac{\ln \left( \frac{2k_2[A]_0}{3k_1} \right)}{\ln \left( \frac{[H^+]_{0,2}}{[H^+]_{0,1}} \right)}$$

$k = \frac{k_1 \text{ min}^{-1}}{[A]_0 [H^+]_{0,1}^2} \quad k \text{ en } L^3 \text{ mol}^{-3} \text{ min}^{-1}$   
 $\text{mol}^3 \cdot L^{-3}$

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

15)  $\Delta_r H^\circ(1300K) = 3\Delta_f H^\circ(H_2O_g) + 3\Delta_f H^\circ(Cr_{(s)}) - 3\Delta_f H^\circ(H_2g) - \Delta_f H^\circ(Cr_2O_3s)$

$\Delta_r H^\circ(1300K) = 3 \times (-240) + 1140 = \underline{+90 \text{ kJ/mol}}$

$\Delta_r S^\circ = 3S_m^\circ(H_2O_g) + 2S_m^\circ(Cr_s) - 3S_m^\circ(H_2g) - S_m^\circ(Cr_2O_3s)$

$\Delta_r S^\circ = 3 \times 190 + 2 \times 15 - 3 \times 130 - 80$

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

16)  $\Delta_r H^\circ > 0$  (R<sup>n</sup> endothermique)

D'après la loi de Van't Hoff l'équilibre est déplacé dans le sens direct si  $T \uparrow$

•  $\sum \nu_{\text{gaz}} = 0 \rightarrow$  la pression n'est pas facteur d'équilibre.

• Pour favoriser le sens direct on peut retirer l'eau produite au fur et à mesure.

17)  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}$

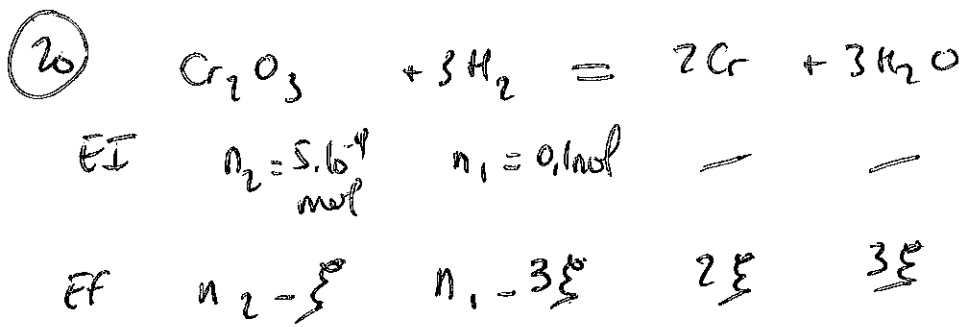
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \Rightarrow K^\circ = e$

$K^\circ = \exp \left[ -\frac{225 \cdot 10^3}{8,314 \times 1300} \right] \approx e^{-20} \ll 1$

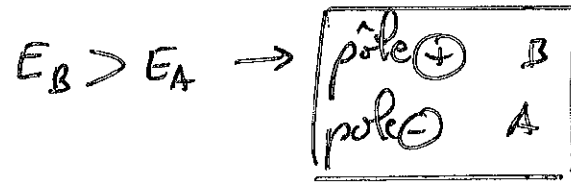
Donc la réaction n'est pas thermodynamiquement favorisée

18)  $K^\circ \ll 1$  on (ou autre analyse)

19)  $Q_r = \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^3$



$$E_B = E_1^0 - 0,06 \log 0,06 = E_1^0 - 0,06 = 1,33V$$



21) A l'équilibre  $Q_r = K^0 = \left( \frac{35}{n_1 - 3\xi} \right)^3$

$K^0 \ll 1$  R<sup>n</sup> peu avancée  $\Rightarrow K^0 = \frac{35}{n_1}$

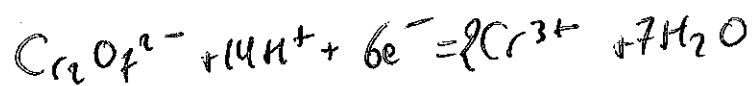
$\xi = \frac{n_1(K^0)^{1/3}}{3}$   $\xi = \frac{0,1 \cdot 10^{-3}}{3} = 0,33 \cdot 10^{-4}$  mol

$n_{Cr} = 2\xi = 0,67 \cdot 10^{-4}$  mol

Partie D : Etude thermodynamique d'une pile.

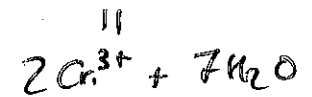
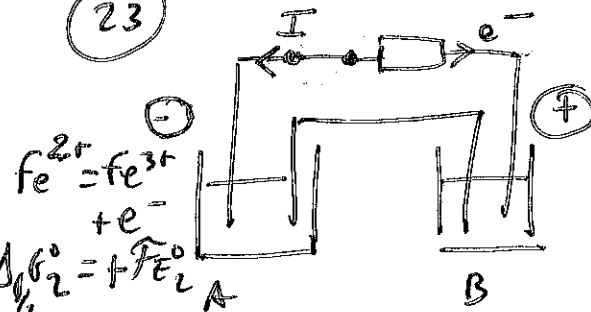
22)  $E_A = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$  ( $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ )

$E_A = E_2^0 = 0,77V$

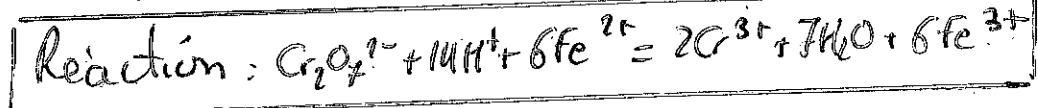


$E_B = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}] h^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$

23



$\Delta_{1/2} G_1^0 = -6FE_1^0$



24

$\Delta_r G^0 = \Delta_{1/2} G_1^0 - 6 \Delta_{1/2} G_2^0$

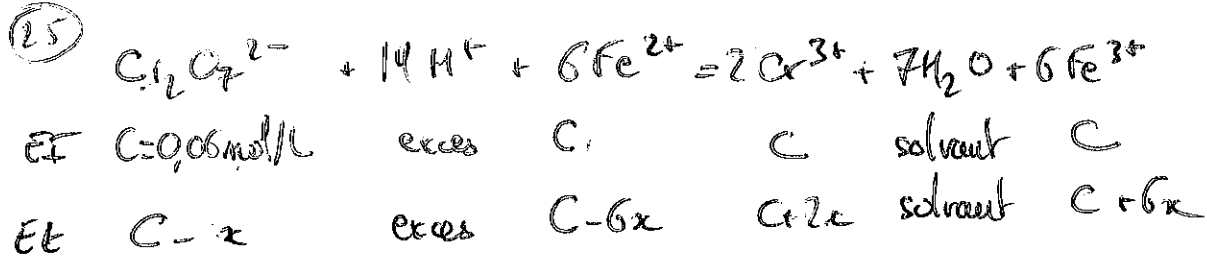
$\Delta_r G^0 = -6F(E_1^0 - E_2^0)$

$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \Rightarrow \ln K^0 = \frac{6F(E_1^0 - E_2^0)}{RT}$

$K^0 = \exp \left[ \frac{6F(E_1^0 - E_2^0)}{RT} \right]$

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

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



$Fe^{2+}$  est limitant et  $x_{\max} = \frac{C}{6}$

$K^0 \gg 1 \rightarrow \alpha_f \approx x_{\max} = \frac{C}{6}$

$[C_2O_4^{2-}]_f = C - \frac{C}{6} = \frac{5C}{6} = 0,05 \text{ mol/L}$

$[Fe^{2+}]_f \approx 0 \text{ mol/L}$

$[Cr^{3+}]_f = C + 2\frac{C}{6} = 0,08 \text{ mol/L}$

$[Fe^{3+}]_f = C + 6\frac{C}{6} = 0,12 \text{ mol/L}$

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

(26) Cette longueur d'onde correspond au max d'absorption des ions cuivre.

(27) loi de Beer Lambert,  $A = k [Cu^{2+}]$

(28)  $k = \rho \epsilon$   
 $\rho$  : épaisseur de la cuve.  
 $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire.

peute =  $12,033 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = \rho \epsilon$   
 $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

$\epsilon = \frac{12,033 \cdot 10^3}{1} = 12,033 \cdot 10^3 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$

(29) lecture graphique  $\rightarrow \underline{C \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}}$

(30)  $n_{Cu} = CV = \frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} \Rightarrow m_{Cu} = CV M_{Cu}$

$\frac{m}{m_{tot}} = \% Cu = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 5 \cdot 10^{-3} \times 64}{24 \cdot 10^{-3}}$

$\% Cu = \frac{25 \cdot 10^{-2} \times 64}{24} = \underline{64 \%}$

$\% Zn = \underline{46 \%}$  (forte teneur en Zn)

Partie F : Etude électrochimique d'une réaction d'oxydoreduction.

- 31)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \rightarrow$  Couple rapide  
 $\text{Ag}^+/\text{Ag} \rightarrow$  Couple rapide  
 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2 \rightarrow$  couple lent sion  
 connaît la valeur de  $E^\circ = 0\text{V}$   
 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  on ne peut pas savoir  
 faute d'échelle.

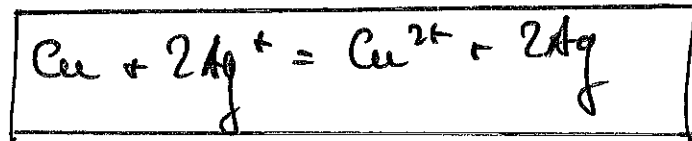
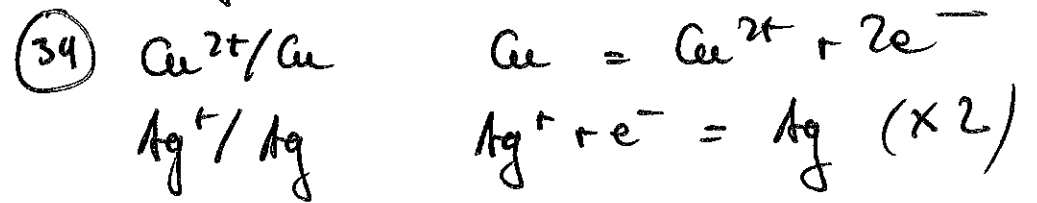
32) Palier de diffusion

la cinétique de la réaction est limitée par le phénomène de diffusion de particules au niveau de l'électrode

(ici on observe des paliers pour les réduction  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu(s)}$ )

Disponibilité de  $\text{Cu}^{2+}$  limitée par diffusion.  
 (Idem pour  $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ )

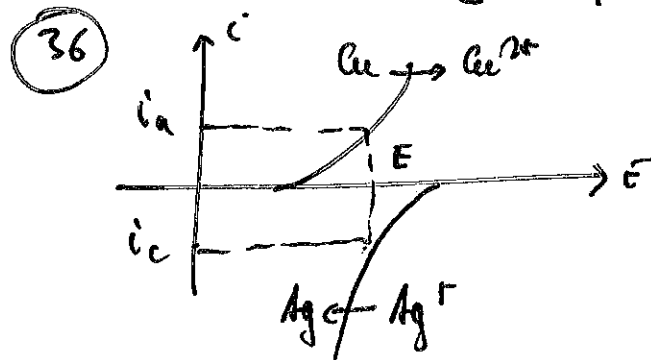
33) Pas de palier de diffusion lorsque le réactif est solide (ou solvant)



35)  $K^0 = 10^{\frac{2(E_3^\circ - E_4^\circ)}{0,06}}$

$K^0 = 10^{0,54/0,03} = 10^{15} \gg 1$

Réaction thermodynamiquement favorisée.



Réaction rapide (à un potentiel mixte).