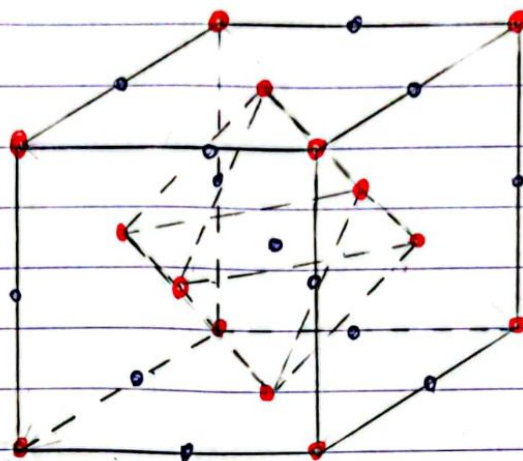


Partie A - Etude cristallographique d'un composé de chrome

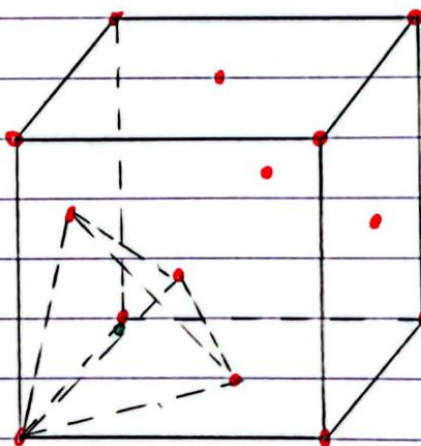
① On représente la maille du réseau cubique à faces centrées :



• : sites  
octaédriques

On a représenté sur le schéma le site octaédrique situé au centre de la maille. Il y en a un de plus sur chaque arête.

On représente ci-dessous un site tétraédrique. Il y en a 8, chacun aux centres des demi-diagonales du cube.



② Les  $O_2^-$  sur les sommets sont partagés entre 8 mailles et ceux aux centres des faces entre deux mailles d'un :

$$Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

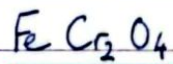
3 Il y a 8 sites tétraédriques par maille ( tous entièrement inclus dans la maille ).

Il y a un site octaédrique totalement inclus dans la maille et 12 partagés entre 4 mailles d'où  $1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4$  sites octaédriques par maille.

On en déduit qu'il y a :

- \* un ion  $\text{Fe}^{2+}$  par maille,
- \* deux ions  $\text{Cr}^{t+}$  par maille.

4 la formule de la chauxite est donc :



Afin de respecter l'électroneutralité dans le cristal, on doit avoir :

$$2 + 2 \times t - 4 \times (-2) = 0 \Rightarrow t = 3$$

Il s'agit d'ions  $\text{Cr}^{3+}$ .

5 La tangence des cations et des anions dans les sites octaédriques impose :

$$2r(\text{O}^{2-}) + 2r(\text{octa}) = a$$

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



la condition de tangence dans les sites tétraédriques (le long de la demi-diagonale du cube) impose :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 2r(\text{O}^{2-}) + 2r(\text{tetra})$$

$$\Rightarrow r(\text{tetra}) = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r(\text{O}^{2-}) \approx 30 \text{ pm}$$

(6)  $r(\text{Fe}^{2+}) > r(\text{octa})$  et  $r(\text{Cr}^{3+}) > r(\text{tetra}) \Rightarrow$  il n'y a pas tangence entre les ions  $\text{O}^{2-}$ , comme avant.

(7) On note  $M_{\text{Fe}}$  la masse molaire du fer,  $M_{\text{O}}$  celle de l'oxygène et  $M_{\text{Cr}}$  celle du chrome.

$$\rho = \frac{4M_{\text{O}} + M_{\text{Fe}} + 2M_{\text{Cr}}}{N_A a^3}$$

Partie B - Étude cinétique mettant en jeu un composé du chrome

(8) la loi de vitesse s'écrit :

$$v = k[A]^{\alpha}[\text{HCrO}_4^{-}]^{\beta}[\text{H}^{+}]^{\gamma},$$

avec  $k$  la constante de vitesse de la réaction.

(9) On observe que  $b \ll a$  et  $b \ll [\text{H}^{+}]_{0,2}$ . Il s'agit d'une méthode par dégénérescence de l'ordre. On pourra supposer :

$$[A](t) \approx a \quad \text{et} \quad [\text{H}^{+}](t) \approx [\text{H}^{+}]_{0,2}.$$

la vitesse de réaction s'écrit alors :

$$v = \frac{k a^{\alpha} [H^+]_{0,1}^{\gamma} \times [HCrO_4^-]^{\beta}}{k_1}$$

10 On écrit la vitesse de réaction relativement à  $HCrO_4^-$ :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[HCrO_4^-]}{dt}$$

On observe grâce au tableau 1:

$$\ln([HCrO_4^-])(t) = -C_1 t + C_2 \quad (C_1 > 0)$$

Dérivons cette expression par rapport au temps:

$$\frac{d[HCrO_4^-]}{dt} \times \frac{1}{[HCrO_4^-]} = -C_1$$

$$\Rightarrow v = -\frac{1}{2} \frac{d[HCrO_4^-]}{dt} = \frac{C_1}{2} [HCrO_4^-] = k_1 [HCrO_4^-]^{\beta}$$

Par identification:

$$\underline{\beta = 1} \quad \text{et} \quad \underline{k_1 = \frac{C_1}{2} = 0,0119 \text{ min}^{-1}}$$

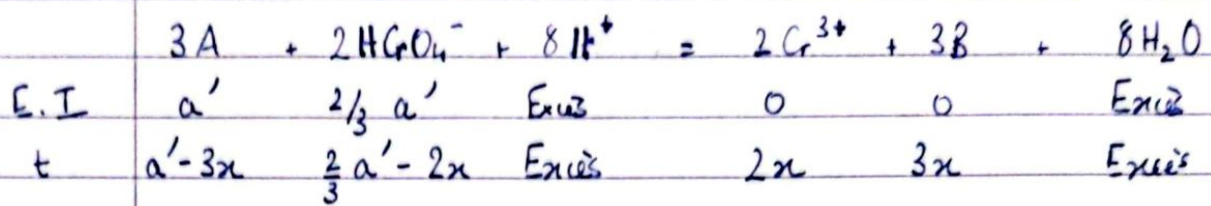
11 On a cette fois-ci:  $a' \ll [H^+]_{0,2}$  et  $b' \ll [H^+]_{0,2}$ ,

d'où  $[H^+](t) \approx [H^+]_{0,2}$ . On a donc:

$$v \approx \frac{k [H^+]_{0,2}^{\gamma} \times [HCrO_4^-] [A]^{\alpha}}{k'}$$

12 On a:  $\underline{b' = \frac{2}{3} a'}$ . Écrivons un tableau d'avancement:





On a donc :  $[A](t) = a' - 3x$  et  $[HCrO_4^-] = \frac{2}{3}a' - 2x$

Soit  $x = \frac{1}{2} \left( \frac{2}{3}a' - [HCrO_4^-] \right) \Rightarrow [A] = a' - \frac{a'}{2} + \frac{3}{2}[HCrO_4^-]$

$$\Rightarrow [A] = \frac{3}{2} [HCrO_4^-]$$

La loi de vitesse s'écrit :

$$v = k [H^+]^0 \times [HCrO_4^-] \times \left(\frac{3}{2}\right)^x \times [HCrO_4^-]^x$$

$$\Rightarrow v = \underbrace{k [H^+]^0 \times \left(\frac{3}{2}\right)^x}_{k_2} \times [HCrO_4^-]^{x+1}$$

13 On observe graphiquement :

$$\frac{1}{b' - [Cr^{3+}]} = C_3 t + C_4 \text{ avec } C_3 \text{ et } C_4 \text{ des constantes.}$$

Si  $x = 1$ , alors  $v = k_2 [HCrO_4^-]^2 = -\frac{1}{2} \frac{d[HCrO_4^-]}{dt}$

$$\Rightarrow \int_{b'}^{[HCrO_4^-]} \frac{-d[HCrO_4^-]}{[HCrO_4^-]^2} = \int_0^t 2k_2 dt' \Rightarrow \frac{1}{[HCrO_4^-]} - \frac{1}{b'} = 2k_2 t$$

$$\text{On } [HCrO_4^-] = \frac{2}{3}a - [Cr^{3+}] = b' - [Cr^{3+}]$$

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

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

On obtient bien une droite, ce qui permet de justifier  $\alpha = 1$ .

On a ensuite  $k_2 = \frac{C_3}{2} = 0,50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

14) On connaît  $k_1$  et  $k_2$ . On peut former le rapport:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k [\text{H}^+]_{0,2}^{\alpha} (3/2)^{\alpha}}{k [\text{H}^+]_{0,1}^{\alpha} a^{\alpha}} = \frac{3^{\alpha} [\text{H}^+]_{0,2}^{\alpha}}{(2a)^{\alpha} [\text{H}^+]_{0,1}^{\alpha}}$$

On connaît tout sauf  $\alpha$ , ce qui permet de le déterminer. Une fois  $\alpha$  connu, on trouve  $k$  grâce à

$$k = \frac{k_1}{a^{\alpha} [\text{H}^+]_{0,1}^{\alpha}} = \frac{k_2}{a [\text{H}^+]^2}$$

$k$  s'exprime en  $\text{L}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

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

15) On utilise la loi de Hess pour calculer l'enthalpie standard de réaction:

$$\Delta_r H^\circ = 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cr}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$
$$\Delta_r H^\circ = 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On fait de même pour l'entropie standard de réaction:

$$\Delta_r S^\circ = 3S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2S_m^\circ(\text{Cr}) - 3S_m^\circ(\text{H}_2) - S_m^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3)$$
$$\Delta_r S^\circ = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



16) La réaction étant endothermique ( $\Delta_r H^\circ > 0$ ), on se place à haute température pour favoriser la formation du chrome solide.

17) L'enthalpie libre standard est donnée par :

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

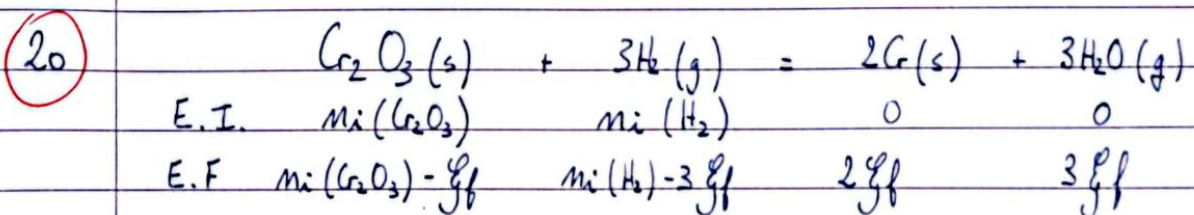
On sait que  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \Rightarrow K^\circ = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$

On aura  $K^\circ \ll 1 \rightarrow$  la réaction n'est pas favorisée thermodynamiquement.

18) On vérifie  $K^\circ \ll 1$ , ce qui est cohérent avec la question précédente.

19) On note  $P_i$  la pression partielle de l'espèce chimique  $i$ .

$$Q_r = \frac{P_{H_2O}^3}{P_{H_2}^3}$$



21) On assimile tous les gaz à des gaz parfaits. À l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{(3p_f)^3}{(m_i(H_2) - 3p_f)^3}, \text{ la réaction étant peu avancée, on aura } p_f \ll m_i(H_2)$$

$$K^\circ \approx \frac{27p_f^3}{m_i(H_2)^3} \Rightarrow p_f = \frac{m_i K^{\circ 1/3}}{3} \approx 3.10^{-5} \text{ mol}$$

On calcule le nombre de moles de chrome fournies :

$$n(\text{Cr}) = 2 \text{ gf} \approx 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

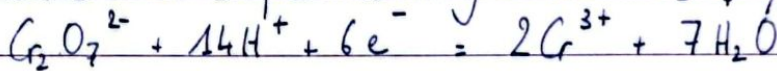
Partie 1) - Etude thermodynamique d'une pile :

(22) Solut° A : le couple mis en jeu est  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :



$$E_2 = E_2^\circ + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$$

• Solution B : le couple mis en jeu est  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  :



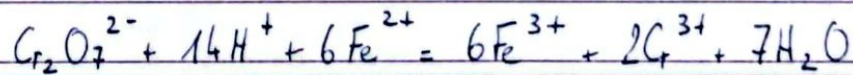
$$E_1 = E_1^\circ + 0,01 \log \left( \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) = E_1^\circ - 1,4 \text{ pH} = E_1^\circ$$

$$\Rightarrow E_1 = 1,33 \text{ V}$$

$E_1 > E_2 \Rightarrow$  la solution B est le pôle + de la pile.

La force électromotrice vaut :  $e = E_1 - E_2 = 0,56 \text{ V}$

(23) l'équation mise en jeu est :



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  se réduit  $\rightarrow$  l'électrode plongeant dans la solut° B est la cathode. L'anode est dans la solut° A.

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

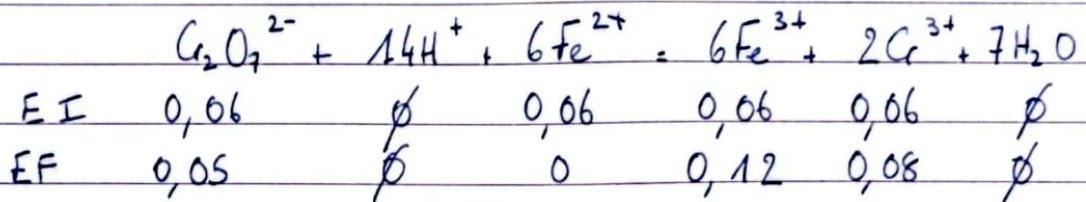


On a ensuite :  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ = -6F(E_1^\circ - E_2^\circ)$

$$\Rightarrow K^\circ = \exp\left(\frac{6F(E_1^\circ - E_2^\circ)}{RT}\right) = 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,01}$$

$$\Rightarrow \underline{K^\circ = 10^{56}}$$

(25) On trace un tableau d'avancement (volumique) en supposant la réaction totale :



On a donc :

$$\begin{cases} [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_f = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Fe}^{3+}]_f = 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{Cr}^{3+}]_f = 0,08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

Partie E - Etude d'une solution contenant du biter d'acac

(26) Une longueur d'onde de 808 nm correspond au maximum d'absorbance, ce qui augmente la précision de la méthode.

(27) La loi de Beer-Lambert donne l'absorbance suivant :

$$A = \epsilon l c \quad \text{où}$$

- \*  $c$  est la concentration de l'espèce chimique absorbante
- \*  $l$  est la longueur parcourue par le rayonnement à travers la solution
- \*  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce.

On s'attend à une proportionnalité entre  $A$  et  $c$ , ce qui justifie l'obtention d'une droite.

- (28) On peut déterminer le coefficient d'extinction molaire à partir du coefficient directeur  $\mu$  de la droite:

$$\mu = \epsilon l \quad \Rightarrow \quad \epsilon = \frac{\mu}{l} = \frac{12,033}{10^{-2}}$$

$$\Rightarrow \underline{\epsilon = 1203,3 \text{ m}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

- (29) On lit une concentration approximative:  $c = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- (30) Calculons la masse de cuivre  $m_{\text{Cu}}$  correspondant aux  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :

$$m_{\text{Cu}} = c V M_{\text{Cu}} = 0,05 \times 5 \cdot 10^{-3} \times 64$$

$$\Rightarrow m_{\text{Cu}} = 16 \text{ mg}$$

- D'où un pourcentage massique en cuivre:

$$P_{\text{Cu}} = \frac{16}{24} = \underline{67\%}$$

On a un pourcentage en zinc de 33%, ce qui est compatible avec l'énoncé (5% à 45% de masse en zinc).

### Partie I - Étude électrochimique d'une réaction d'oxydoréduction

- (31) Les couples de cuivre et de l'argent sont rapides. Par l'eau, on ne peut pas conclure.

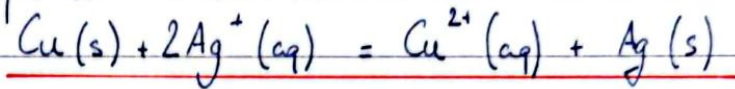
- (32) Il s'agit d'un palier de diffusion. La vitesse de réaction, et donc l'intensité du courant à travers l'électrode, sont limitées par la vitesse d'apport des réactifs au voisinage de l'électrode.

- (33) Pour les autres courbes, le réactif est soit le métal anodisant



l'électrode, soit le solvant. La vitesse d'approche de l'électrode ne peut pas être limitée.

34) La réaction qui a lieu est :



35) La constante d'équilibre est :

$$\underline{K^\circ = 10^{\frac{0.04}{2}(E_3^\circ - E_4^\circ)} = 10^{0,46/0,03} \approx 10^{15}}$$

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

36) Il existe un potentiel mixte devant lequel des courants anodique et cathodique semblent différents de 0  $\rightarrow$  la réaction est rapide.

