

# ***DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ***

**calculatrice: autorisée (sans document d'accompagnement)**

**durée: 2 heures (13h30-15h30)**

## **Sujet**

<a href="#">Le chrome</a> .....	2
I. <a href="#">Atomistique</a> .....	2
II. <a href="#">Cristallographie</a> .....	2
III. <a href="#">Dosage acido-basique</a> .....	3
IV. <a href="#">Thermochimie</a> .....	4
V. <a href="#">Cinétique</a> .....	5

---

# Le chrome

*Le chrome est un élément essentiel de la métallurgie moderne. Son nom, proposé par Vauquelin qui avait isolé ce métal en 1798, vient d'un mot grec signifiant « couleur », car des colorations vives et variées sont observées dans les nombreux dérivés étudiés. Goldschmidt en 1898, découvre l'aluminothermie qui, seule, permettait de préparer de grandes quantités de chrome pur.*

*On étudie quelques propriétés chimiques de l'élément chrome et de ses composés, largement utilisés dans la vie courante. Certains dérivés, tel  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  vert sont employés comme pigments dans les peintures. Par chromage, on recouvre pour les protéger le cuivre, le fer, des aciers. Les aciers à forte teneur en chrome (18%) sont inoxydables. Certains alliages permettent de réaliser des aimants permanents, des résistances chauffantes, des couples thermoélectriques.*

## I. Atomistique

1. Indiquer d'après la règle de Klechkowski la configuration électronique du chrome à l'état atomique fondamental.
2. Donner la place du chrome dans la classification périodique en 18 colonnes (préciser période et colonne). Justifier avec précision.
3. Le chrome fait exception à cette règle de remplissage des orbitales atomiques de Klechkovski (cf. stabilité des sous couches à moitié remplies). Donner la configuration électronique réelle.
4. Le chrome est-il un élément de transition? Justifier.
5. Quel est le degré d'oxydation maximal du chrome? Justifier.
6. Proposer une structure de Lewis pour l'ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  et pour  $\text{CrO}_3$  (on n'envisagera que des liaisons  $\text{Cr}-\text{O}$  ou  $\text{Cr}=\text{O}$ ). Le chrome vérifie-t-il dans ces composés la règle de l'octet?
7. La liaison  $\text{Cr}-\text{O}$  est elle plus courte dans  $\text{CrO}_4^{2-}$  ou dans  $\text{CrO}_3$ . Justifier.

Données:

Numéros atomiques

$\text{O}$  :  $Z=8$   
 $\text{Cr}$  :  $Z=24$

## II. Cristallographie

La chromite  $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{O}_z$  est le principal minéral du chrome. Elle cristallise dans une structure que l'on peut décrire de la façon suivante: les ions  $\text{O}^{2-}$  forment un réseau cubique à faces centrées (c.f.c.), les ions  $\text{Fe}^{2+}$  occupent certains sites tétraédriques et les ions  $\text{Cr}^{3+}$  occupent certains sites octaédriques.

1. Représenter la maille conventionnelle du réseau cubique à faces centrées formé par les anions  $O^{2-}$ . Indiquer la position des sites tétraédriques et des sites octaédriques dans un réseau cubique à faces centrées. Préciser sur le schéma la position d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique.
2. Déterminer le nombre d'ions  $O^{2-}$  par maille. Indiquer le calcul.
3. Sachant que les ions  $Fe^{2+}$  occupent  $1/8$  des sites tétraédriques et les ions  $Cr^{3+}$  occupent la moitié des sites octaédriques, déterminer le nombre d'ions  $Fe^{2+}$  par maille et le nombre d'ions  $Cr^{3+}$  par maille. Indiquer le calcul.
4. En déduire la formule de la chromite  $Fe_xCr_yO_z$ . Quel est le degré d'oxydation ( $t$ ) du chrome dans le cristal ?
5. Le paramètre de la maille vaut  $a=419\text{ pm}$  et le rayon ionique de l'ion  $O^{2-}$  vaut  $r(O^{2-})=140\text{ pm}$ . Dans l'hypothèse où les cations sont tangents aux anions, calculer le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site octaédrique. Calculer de même le rayon du plus gros cation que l'on puisse insérer dans un site tétraédrique. (On précise que dans la structure les ions  $O^{2-}$  ne sont pas tangents). Illustrer les calculs par une figure.
6. En réalité, les rayons ioniques sont les suivants:  $r(Fe^{2+})=76\text{ pm}$  et  $r(Cr^{3+})=61,5\text{ pm}$ . Comparer ces valeurs aux valeurs calculées à la question précédente. Conclure.
7. Calculer la masse volumique de la chromite en  $\text{kg.m}^{-3}$ .

Données:

Masses molaires

$O$  16,0  $\text{g.mol}^{-1}$

$Fe$  55,8  $\text{g.mol}^{-1}$

$Cr$  52,0  $\text{g.mol}^{-1}$

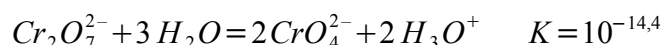
Nombre d'Avogadro

$N_A=6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

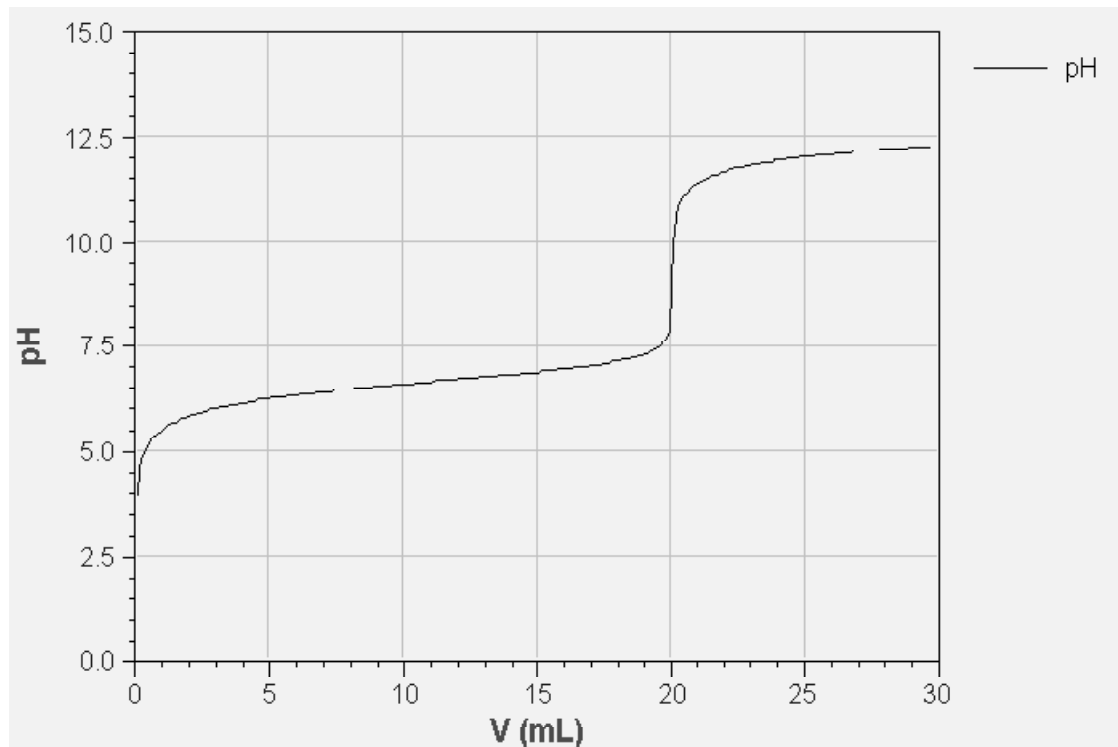
### III. Dosage acido-basique

On dose  $v_0=20\text{ mL}$  d'une solution de dichromate de potassium de concentration  $c_0$  par de la soude décimolaire. On note  $v$  le volume de soude ajouté et  $c=10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  la concentration de la soude. La courbe de dosage est fournie( *Figure* ).

L'acidité des solutions de dichromate de potassium peut être interprétée grâce à l'équilibre :



1. Écrire la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre. Conclusion?
2. Écrire la condition réalisée à l'équivalence. Lire sur le diagramme la valeur du volume à l'équivalence; en déduire la concentration  $c_0$  de la solution de dichromate de potassium.



3. Après avoir versé  $10\text{ mL}$  de solution titrante, calculer les valeurs numériques de la concentration molaire en ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et de celle en ions  $\text{CrO}_4^{2-}$ . En déduire la valeur du  $\text{pH}$ .
4. Après avoir versé  $25\text{ mL}$  de solution titrante, calculer la valeur numérique de la concentration molaire en ions  $\text{HO}^-$  due à l'excès de soude. En déduire la valeur du  $\text{pH}$ .

Données:

Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$

## IV. Thermochimie

Le premier réducteur utilisé pour réduire l'oxyde de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en chrome métallique fut le dihydrogène qui est alors oxydé en vapeur d'eau.

1. Écrire l'équation de la réaction de réduction d'une mole de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  solide en chrome métallique solide par  $\text{H}_2$  gazeux.
2. On se place ici et pour la suite dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Exprimer en fonction de la température  $T$  l'enthalpie libre standard de cette réaction à la température  $T$ . Application numérique: donner  $\Delta_r G^\circ(T)$  (préciser l'unité).
3. En déduire l'expression littérale de  $\ln K^\circ$  en fonction de  $\Delta_r H^\circ, \Delta_r S^\circ$  et de la température

$T$  . Application numérique: à quelle température la constante d'équilibre de la réaction vaut-elle  $K^\circ = 1.10^{-8}$  ?

4. Déterminer  $\frac{d \ln K^\circ}{dT}$  . La réaction est-elle exothermique ou endothermique? Dans quel sens se déplace l'équilibre si la température augmente? Justifier en utilisant le résultat du calcul précédent.
5. Rappeler l'expression donnant l'activité d'un gaz parfait dans un mélange. Exprimer l'affinité de cette réaction en fonction de la température  $T$  , des fractions molaires  $y_{H_2}$  et  $y_{H_2O}$  et éventuellement de la pression totale  $P$  . Conclure quant à l'influence de la pression sur cet équilibre.

Dans un récipient de volume  $V = 10\text{ L}$  , initialement vide, on introduit  $0,1\text{ mol}$  de dihydrogène gazeux et  $5,0.10^{-4}\text{ mol}$  de  $Cr_2O_3$  solide à la température pour laquelle  $K^\circ = 1.10^{-8}$  .

6. Calculer, à l'équilibre, le nombre de moles de chrome formé.
7. A quelle température faudrait-il faire l'expérience pour que la réaction devienne totale (rupture d'équilibre).

Données:

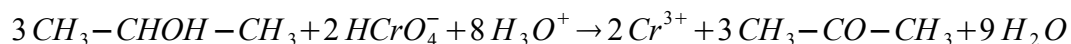
à 298 K	$H_2(g)$	$H_2O(g)$	$Cr(s)$	$Cr_2O_3(s)$
$\Delta_f H^\circ$ en $kJ.mol^{-1}$	0	-242	0	-1140
$S^\circ$ en $J.K^{-1}.mol^{-1}$	131	189	24	81

Constante des gaz parfaits:

$$R = 8,314\text{ J. mol}^{-1} . K^{-1}$$

## V. Cinétique

L'ion dichromate est un oxydant puissant utilisé par exemple pour doser l'éthanol dans le vin. On étudie ici l'oxydation du propan-2-ol par le dichromate de potassium. En solution aqueuse acide, l'ion dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  se transforme en l'ion hydrogénodichromate  $HCrO_4^-$  . C'est ce dernier qui oxyde le propan-2-ol en propanone selon la réaction:



Cette réaction, qui n'est pas une réaction élémentaire mais qui admet un ordre global entier, est une réaction totale. Elle est réalisée à température constante (  $T = 313\text{ K}$  ) et à volume constant, dans un milieu réactionnel homogène, le  $pH$  étant maintenu constant.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableaux 1: 1<sup>ère</sup> expérience

REACTIFS	Notation de $c_0$	Valeur de la concentration initiale $c_0$
propan-2-ol	$a_0$	$0,080 \text{ mol. L}^{-1}$
hydrogénochromate	$b_0$	$1,080 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$
hydronium	$h_0$	$0,270 \text{ mol. L}^{-1}$

$t$	$b$ (c en hydrogénochromate)
( min )	( $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ )
0	1,08
10	0,88
20	0,67
30	0,53
40	0,43
50	0,34
60	0,26
80	0,16

Tableaux 2: 2<sup>ème</sup> expérience

REACTIFS	Notation de $c_0$	Valeur de la concentration initiale $c_0$
propan-2-ol	$a_0$	$0,015 \text{ mol. L}^{-1}$
hydrogénochromate	$b_0$	$0,010 \text{ mol. L}^{-1}$
hydronium	$h_0$	$0,405 \text{ mol. L}^{-1}$

$t$	$b$ (c en hydrogénochromate)
( min )	( $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ )
0	10,0
10	8,8
40	6,9
100	5,2
160	4,0
270	2,8
450	1,8

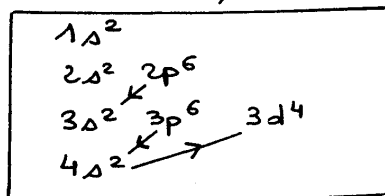
Les concentrations pour les réactifs sont désignées par  $a, b, h$ .

1. Donner l'expression de la vitesse (volumique) de la réaction en fonction de  $\frac{da}{dt}$  puis en fonction de  $\frac{db}{dt}$ .
  2. Donner l'expression de la vitesse de la réaction en fonction des concentrations  $a, b, h$  sachant qu'elle possède un ordre et que seuls les réactifs interviennent.
  3. En considérant les données du tableau 1 et en faisant une approximation justifiée, expliquer comment vérifier que l'ordre partiel par rapport à l'ion  $HCrO_4^-$  est égal à 1 et déterminer la constante de vitesse apparente  $k_1$ . On précisera la régression linéaire effectuée et on exprimera provisoirement  $k_1$  avec 4 chiffres significatifs.
  4. En considérant les données du tableau 2, à l'aide d'une régression linéaire, vérifier que l'ordre partiel par rapport au propan-2-ol vaut 1 et déterminer la constante de vitesse apparente  $k_2$  avec 4 chiffres significatifs.
  5. Déterminer l'ordre partiel par rapport à  $H_3O^+$  et la constante de vitesse de la réaction avec son unité.
-

## Réponses

atomistique

- 1) D'après la règle de Klechkowski, la configuration de Cr devrait être :

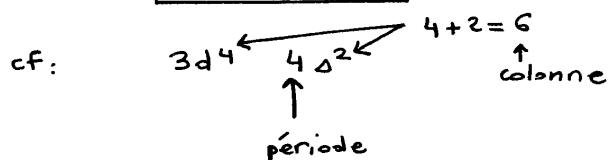


2)

s			d										p				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
x																	x
x	x											x	x	x	x	x	x
x	x											x	x	x	x	x	x
x	x	x	x	x	x												

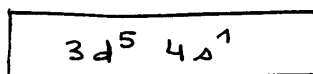
↑  
chrome

période 4  
colonne 6

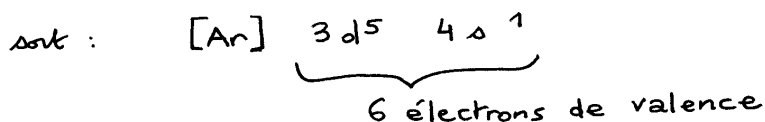


3)

Le chrome est en



$\uparrow$   $\uparrow$   
 à moitié rempli à moitié rempli



- 4) le chrome est un élément de transition  
(d partiellement rempli)

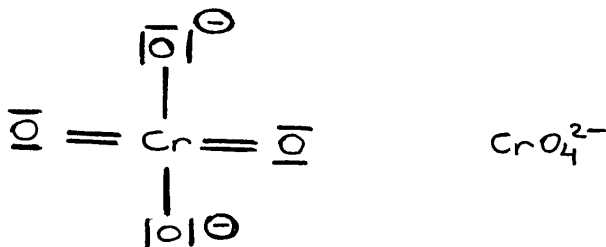


- 5) Le chrome possède 6 électrons de valence.  
 Il peut "perdre" 6 électrons pour avoir la structure du gaz rare en  $3d^2 3p^6$  (argon)

nombre d'oxydation maximal : +VI

- 6) → Dans les deux structures envisagées  $\text{CrO}_4^{2-}$  et  $\text{CrO}_3$  le nombre d'oxydation du chrome est VI. Les seules liaisons sont des  $\text{Cr}-\text{O}$  ou  $\text{Cr}=\text{O}$ , on peut donc s'attendre à 6 liaisons de l'atome central

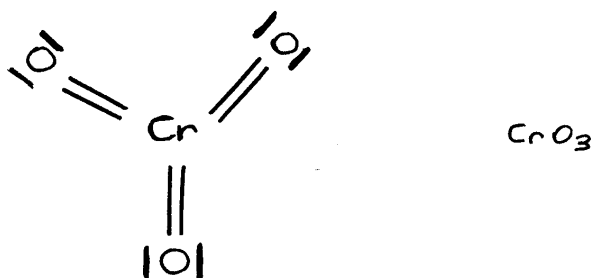
→



(au niveau des charges formelles :

- le chrome retrouve bien ses  $\frac{12}{2} = 6$  électrons de valence
- les  $\text{O}=\text{O}$  retrouvent bien leurs  $4 + \frac{4}{2} = 6$  électrons de valence
- les  $\text{O}^-$  se voient attribuer  $6 + \frac{2}{2} = 7$  électrons au lieu de leurs 6 électrons de valence réels donc charge formelle -1 )

→



→ Dans le cas de la règle de l'octet, on s'attendrait à un nombre de liaisons maximal égal à 4.  
(atome de Cr entouré de 8 électrons)  
Ici le Cr est entouré de 12 électrons. La règle n'est pas vérifiée.

---

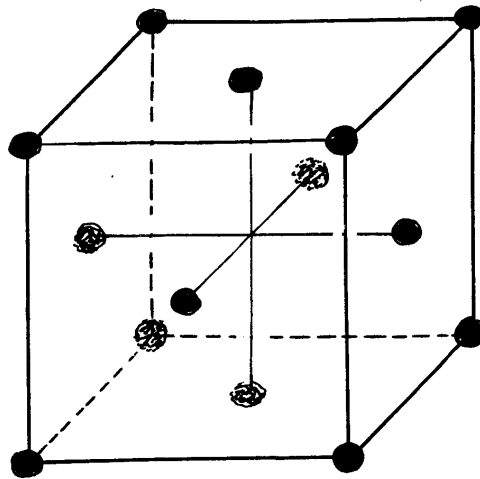
7) Dans  $\text{CrO}_4^{2-}$ , en tenant compte des formes mésomères, toutes les liaisons CrO sont équivalentes, intermédiaires entre liaison simple et liaison double.  
Dans  $\text{CrO}_3$ , les liaisons CrO sont des liaisons doubles.

Donc, la liaison est plus courte dans  $\text{CrO}_3$

---

## Cristallographie

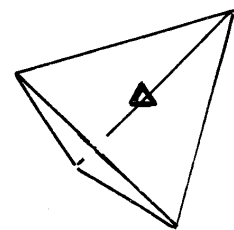
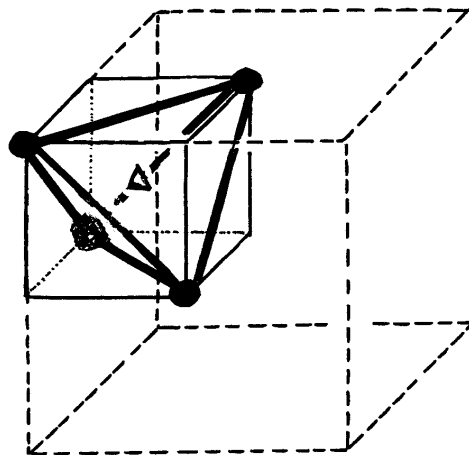
1)



→ maille conventionnelle du c.f.c. des anions  $O^{2-}$

(nbre d'ions  $O^{2-}$  par maille :

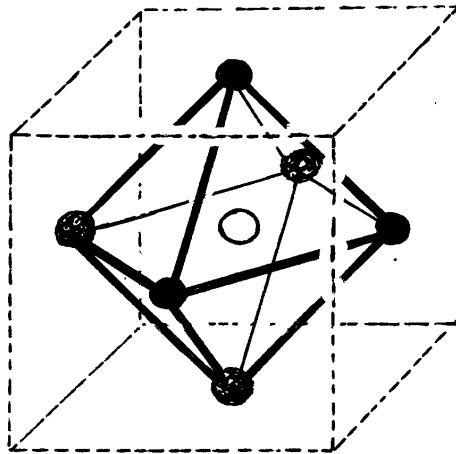
$$\begin{array}{ccc} 8 \times \frac{1}{8} & + & 6 \times \frac{1}{2} = \boxed{4} \\ \uparrow & & \uparrow \\ \text{sommets} & & \text{milieu} \\ & & \text{des faces} \end{array}$$



→ les sites tétraédriques  $\Delta$  au milieu des "petits" cubes.

(nbre de sites tétraédriques par maille :

$$\begin{array}{ccc} 8 \times 1 & & \\ \text{centre} \uparrow \text{"petits" cubes} & & = \boxed{8} \end{array}$$



→ les sites octaédriques  $\bigcirc$  au milieu du cube  
et au milieu de chaque arête

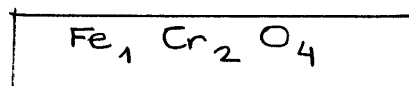
(nbre de sites octaédriques par maille :

$$\begin{array}{ccccccc} 1 & \times & 1 & + & 12 & \times & \frac{1}{4} & = & \boxed{4} & ) \\ \uparrow & & & & \uparrow & & & & & \\ \text{centre} & & & & \text{milieu} & & & & & \\ & & & & \text{arêtes} & & & & & \end{array}$$

2) et 3) par maille

- nombre d  $\text{O}^{2-}$  :  $\boxed{4}$  (vu en 1) )
- nombre de  $\text{Fe}^{2+}$  :  $\frac{1}{8} \times \boxed{8} = 1$
- nombre de  $\text{Cr}^{6+}$  :  $\frac{1}{2} \times \boxed{4} = 2$

4) formule de la chromite :

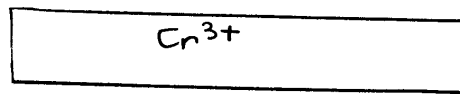


avec

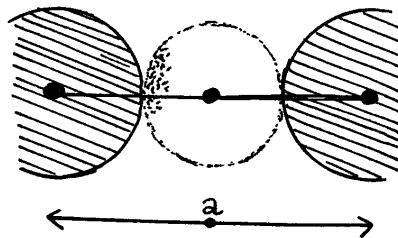
$$\begin{array}{ccccccc} \text{n.o. Fe} & + & 2 \times \text{n.o. Cr} & + & 4 \times \text{n.o. O} & = & 0 \\ 2 & + & 2 \times \underbrace{\text{n.o. Cr}}_6 & + & 4 \times -2 & = & 0 \end{array}$$

finalement

$$t = 3$$



5)



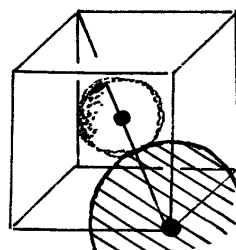
site octaédrique :

contact sur l'arête concernée :

$$R_{\text{cation max octaédrique}} + R_{\text{O}^{2-}} = \frac{a}{2}$$

$$R_{\text{max oct}} = \frac{419}{2} - 140$$

$$R_{\text{max oct}} = 69,5 \text{ pm}$$



diagonale  
du petit  
cube

site tétraédrique :

contact sur la diagonale du petit cube.

Le centre du site est au milieu de cette diagonale ( $= \frac{1}{2}$  diagonale du grand cube  $a\sqrt{3}$ )

$$R_{\text{cation max tétraédrique}} + R_{\text{O}^{2-}} = \frac{1}{2} \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$R_{\text{max tétra}} = \frac{419 \sqrt{3}}{4} - 140$$

$$R_{\text{max tétra}} = 41,4 \text{ pm}$$

6)

$$R_{\text{Cr}^{3+}} = 61,5 \text{ pm} < R_{\text{max oct}}$$

(il n'y aurait pas contact anion-cation)

$$R_{\text{Fe}^{2+}} = 76 \text{ pm} > R_{\text{max tétra}}$$

(étrange)

Le réseau semble très déformé par rapport à nos calculs.  
(La structure de la chromite est en fait covalente et non ionique)

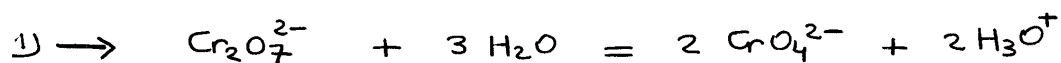
7)

$$\rho = \frac{M / \text{kg.mol}^{-1} (\text{masse molaire})}{\frac{N_A / \text{mol}^{-1} (\text{nombre Avogadro})}{\text{m}^3 (\text{volume})}}$$

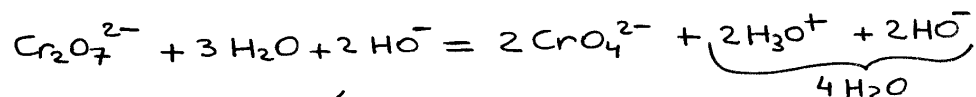
$$= \frac{(55,8 + 2 \times 52 + 4 \times 16) 10^{-3}}{6,02 10^{23} (419 10^{-12})^3}$$

$$\rho = 5,05 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

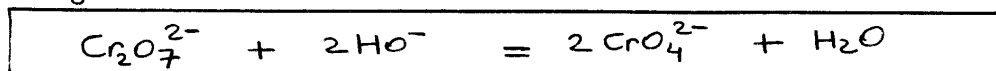
## Dosage acido-basique



il faut  $2 \text{HO}^-$  pour neutraliser  $1 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



finallement la réaction du dosage est :



$\rightarrow$  de constante  $K'$

$$\begin{aligned} K' &= \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{HO}^-]^2} \\ &= \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] K_e^2} \end{aligned}$$

$$\boxed{K' = \frac{K}{K_e^2}}$$

A.N.

$$K' = \frac{10^{-14,4}}{(10^{-14})^2}$$

$$\boxed{K' = 10^{13,6}}$$

$K' \gg 1$  donc la réaction est "quantitative" et peut bien servir au dosage.

2) Tableau d'avancement pour la réaction prépondérante

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$+ 2 \text{HO}^-$	$\rightarrow$	$2 \text{CrO}_4^{2-}$	$+ \text{H}_2\text{O}$
moles initial (dans volume $v_0 + v$ )	$v_0 c_0$	$v c$		0	
moles au cours réaction	$v_0 c_0 - \xi$	$v c - 2\xi$		$2\xi$	

A l'équivalence, on doit avoir versé le "bon nombre" de moles de soude pour que  $n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$  et  $n_{\text{HO}^-}$  soient nuls quand la R.P. est achevée.

$$v_0 C_0 - \underbrace{v}_{\text{fin}} = 0$$

$$v_{\text{eq}} C - 2 \underbrace{v}_{\text{fin}} = 0$$

d'où :

$$\frac{v_0 C_0}{1} = \frac{v_{\text{eq}} C}{2}$$

$$C_0 = C \frac{v_{\text{eq}}}{2 v_0}$$

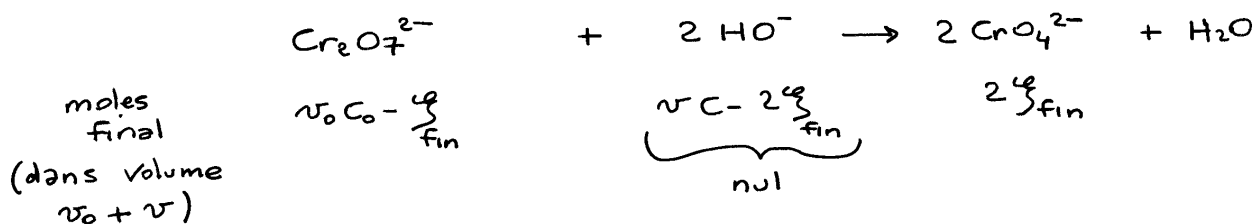
avec  $v_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$   
(cf saut de pH)

$$C_0 = 10^{-1} \frac{20}{2 \times 20}$$

$$C_0 = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$$

3) Tableau d'avancement à la  $1/2$  équivalence.

On a  $v < v_{\text{eq}}$ . C'est donc la soude qui est le réactif déficitaire dans la R.P.



$$\text{donc } n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = v_0 C_0 - \frac{v C}{2}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{v_0 C_0 - \frac{v C}{2}}{v_0 + v}$$

$$n_{\text{CrO}_4^{2-}} = v C$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{v C}{v_0 + v}$$

A.N.



$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{10^{-3} - \frac{10^{-3}}{2}}{30 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 16,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 33,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Pour trouver le pH, on peut utiliser K (ou K') en supposant que les équilibres chimiques (autres que la RP supposée totale) modifient peu ces deux concentrations.

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 h^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

$$h^2 = K \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}$$

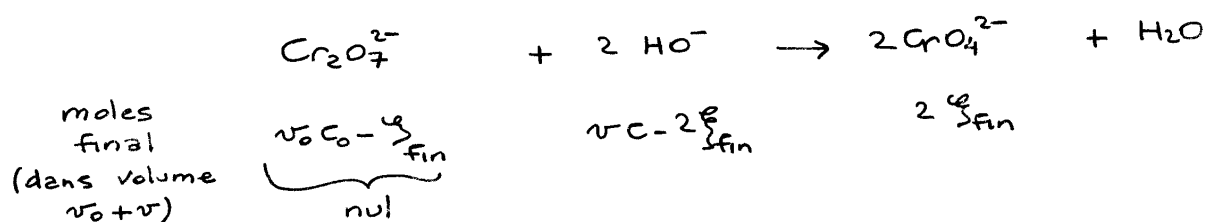
$$2 \text{ pH} = \text{pK} - \log [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2 \log [\text{CrO}_4^{2-}]$$

A.N.

$$\text{pH} = 5,61$$

4) Tableau d'avancement après l'équivalence

On a  $v > v_{\text{eq}}$ . C'est donc  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  qui est le réactif déficitaire dans la R.P.



donc

$$n_{\text{HO}^-} = v c - 2 v_0 c_0$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{v c - 2 v_0 c_0}{v_0 + v}$$

A.N.

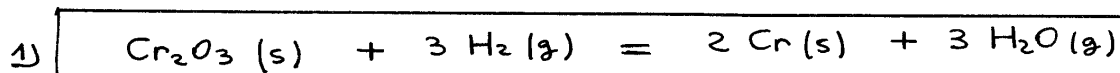
$$= \frac{2,5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}}{45 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{HO}^-] = 11,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 12,05$$

$$\left( \text{et } h = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} \right)$$

## Thermochimie



$$2) \quad \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$$

Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) - T \Delta_r S^\circ(298\text{K})$$

A.N.

$$\Delta_r G^\circ(T) = 414 - 0,141 T$$

/kJ.mol<sup>-1</sup>

3) avec

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$$

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

$$\ln K^\circ(T) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

A.N.

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K^\circ(T)}$$

$$= \frac{414 \cdot 10^3}{141 - 8,314 \ln 10^{-8}}$$

$$T = 1407 \text{ K}$$

4) On dérive la formule précédente

$$\frac{d(\ln K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

On vient de retrouver, dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, la formule de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}$$

La réaction étudiée est endothermique puisque

$$\Delta_r H^\circ = 414 \text{ kJ.mol}^{-1} > 0$$

La loi de modération (loi de Van't Hoff pour la température) indique que si  $T$  augmente, il y aura déplacement (ou rupture) de l'équilibre dans le sens où la réaction est endothermique.

Donc ici si  $T$  augmente, le déplacement se fait vers la droite - formation de  $\text{Cr}$  -

En utilisant la formule précédente, ici

$$\frac{d(\ln K^{\circ}(T))}{dT} > 0$$

donc si  $T$  augmente,  $K^{\circ}(T)$  augmente, ce qui signifie que le déplacement s'effectue vers la droite

$$5) \quad a_{i \text{ G.P.}} = \frac{P_i}{P^{\circ}}$$

$$a_{i \text{ G.P.}} = y_i \frac{P}{P^{\circ}}$$

Affinité de la réaction :

$$\begin{aligned} A &= -\Delta_r G \\ &= -(\Delta_r G^{\circ}(T) + RT \ln Q) \\ &= -RT \ln \frac{Q}{K^{\circ}(T)} \\ &= -RT \ln \left( \left( \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2}} \right)^3 \frac{1}{K^{\circ}(T)} \right) \end{aligned}$$

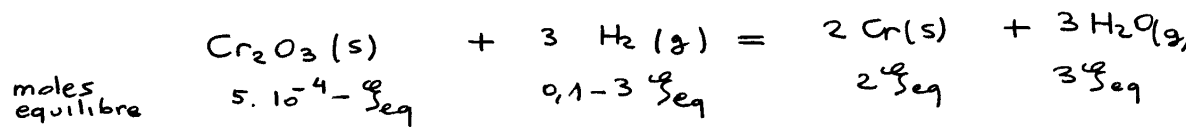
$$A = RT \ln \left[ \left( \frac{y_{\text{H}_2}}{y_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^3 K^{\circ}(T) \right]$$

La pression n'intervient donc pas sur cet équilibre.

(La pression n'est pas facteur d'équilibre)

6) Tableau d'avancement

$$K^{\circ}(T) = 10^{-8} = \left( \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2}} \right)_{\text{eq}} = \left( \frac{y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{H}_2}} \right)_{\text{eq}}^3 = \left( \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2}} \right)_{\text{eq}}^3$$



Donc

$$\left( \frac{3 \xi_{eq}}{0,1 - 3 \xi_{eq}} \right)^3 = 10^{-8}$$

$$\frac{3 \xi_{eq}}{0,1 - 3 \xi_{eq}} = 2,15 \cdot 10^{-3}$$

$$\xi_{eq} = 0,0717 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{Cr} = 0,143 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

7) En augmentant la température on pourra faire disparaître  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (rupture d'équilibre chimique)  
on aura alors

$$\xi'_{fin} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$K^{\circ}_{(T')} = \left( \frac{3 \xi'_{fin}}{0,1 - 3 \xi'_{fin}} \right)^3$$

$$= 3,53 \cdot 10^{-6}$$

$$T' = \frac{\Delta_r H^{\circ}}{\Delta_r S^{\circ} - R \ln K^{\circ}_{(T')}} =$$

$$T' = 1687 \text{ K}$$

## cinétique chimique



$$1) \quad \boxed{\begin{aligned} v &= -\frac{1}{3} \frac{da}{dt} \\ v &= -\frac{1}{2} \frac{db}{dt} \end{aligned}}$$

$$2) \quad \boxed{v = k a^p b^q h^r}$$

$$3) \rightarrow a_0 \gg b_0$$

on pourra faire  $a \approx a_0$  pour toute l'expérience  
(méthode de dégénérescence de l'ordre)

$\rightarrow$  de plus  $h$  est maintenu constant  $h = h_0$

finalement :

$$v = \underbrace{\left( k a_0^p h_0^r \right)}_{\text{noté } K_1} b^q$$

$\rightarrow$  si on suppose  $\boxed{q=1}$

$$v = K_1 b = -\frac{1}{2} \frac{db}{dt}$$

$$\ln \frac{b}{b_0} = -2 K_1 t$$

$$\boxed{\ln b = \ln b_0 - 2 K_1 t}$$

$\rightarrow$  on fait la régression linéaire  $y = \alpha x + \beta$   
 $\uparrow \quad \uparrow$   
 $\ln b \quad t$   
 on trouve

$$\ln b = -6,816 - 0,023885 t$$

$$\boxed{K_1 = 0,01194 \text{ mn}^{-1}}$$

Les points sont ils alignés ?

→ on dira cf  $R^2 = 0,999275$   
cf  $r = -0,999637$   
(corr)

( $R^2$  proche de 1

$|r|$  proche de 1)

que l'on peut accepter le modèle.

→ en fait, un contrôle visuel de la droite et des points expérimentaux semble plus concret.

→ dans le cadre d'un cours ultérieur (statistiques, probabilités, modélisation) on apprendra à résoudre cette question.

#### 4) mélange stoechiométrique



$$\begin{array}{cc} \text{en } t & a = a_0 - 3x \quad b = b_0 - 2x \\ & = \frac{3}{2}b \end{array}$$

finalement :

$$\begin{aligned} v &= k a^p b^q h^r \\ &= k \left(\frac{3}{2}\right)^p b^{p+q} h_0^r \\ &= \underbrace{\left(\frac{3}{2}\right)^p k h_0^r}_{\text{noté } K_2} b^{p+q} \end{aligned}$$

→ si on suppose  $p=1$  (et  $q=1$ )

$$v = K_2 b^2 = -\frac{1}{2} \frac{db}{dt}$$

$$\frac{1}{b} - \frac{1}{b_0} = 2K_2 t$$

$$\boxed{\frac{1}{b} = 2 K_2 t + \frac{1}{b_0}}$$

→ on fait la régression linéaire  $y = \alpha x + \beta$   
 $\uparrow \quad \quad \uparrow$   
 $\frac{1}{b} \quad t$

on trouve

$$\frac{1}{b} = 0,99572 t + 98,283$$

$$\boxed{K_2 = 0,4979 \text{ mol}^{-1} \text{ L mn}^{-1}}$$

$$R^2 = 0,997806$$

$$r = 0,998902$$

(corr)

5) manip 1 :  $K_1 = k a_0^1 h_0^r = 0,01194 \text{ mn}^{-1}$

$$k h_0^r = 0,149281 \quad (h_0 = 0,270)$$

manip 2 :  $K_2 = \frac{3}{2} k h_0'^r = 0,4979 \text{ mol}^{-1} \text{ L mn}^{-1}$

$$k h_0'^r = 0,331907 \quad (h_0' = 0,405)$$

→ En faisant le rapport :

$$r = \frac{\log\left(\frac{0,331907}{0,149281}\right)}{\log\left(\frac{0,405}{0,270}\right)}$$

$$r = 1,97$$

r est entier donc

$$\boxed{r = 2}$$

→ manip 1 :  $k = 2,048$

manip 2 :  $k = 2,024$

$$\boxed{k = 2,036 \text{ mol}^{-3} \text{ L}^3 \text{ mn}^{-1}}$$