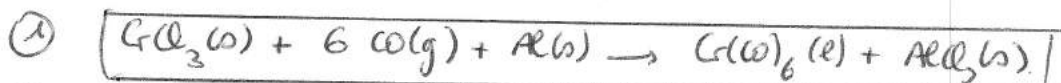


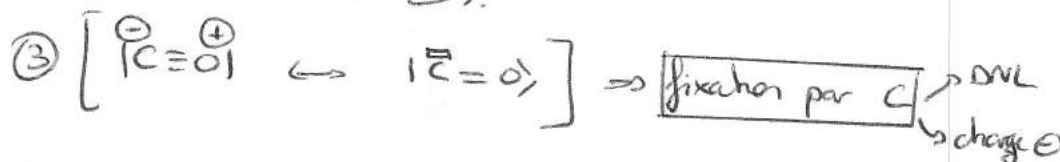


Complexes + Cinétique + Thermo
Binaires Solide-Liquide
Oxydo-réduction

1. VERIFICATION DE LA FORMULE D'UN COMPLEXE.



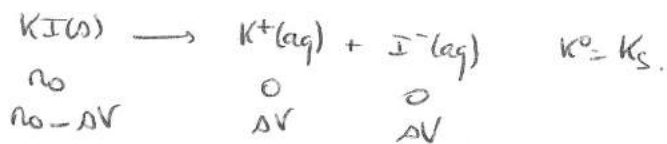
② Carbonylate : le chrome se lie à 6 ligands carbonyle.
Réductrice : $\Delta NO(Cr) = -III$ le chrome est réduit
(par la même occasion, l'aluminium est oxydé
 $\Delta NO(Al) = +III$).



④ Décomposition du complexe de la ballon:
 $Cr(CO)_6(l) \rightarrow Cr(s) + 6 CO(g)$
 \rightarrow le chrome métallique se dépose sur la paroi.

⑤ I_2 a pr schéma de Lewis $|\overset{\ominus}{I}-\overset{\ominus}{I}| \Rightarrow$ apolaire
 \Rightarrow peu soluble dans l'eau pure.
Il forme (voir données) un complexe avec les ions iodure
 $I_2(aq) + I^-(aq) = I_3^-(aq) \quad K_p = 6.10^2 > 1$: favorable.
 \rightarrow chargé \Rightarrow + soluble ds l'eau.

⑥ Il faut introduire le solide KI jusqu'à ce que la soltion ne puisse plus le dissoudre.

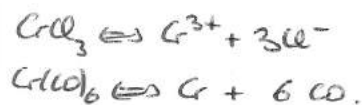


Ds la soltion saturée, l'équilibre chimique est établi

$K^o = Q_r \Leftrightarrow \frac{a_{K^+} \cdot a_{I^-}}{a_{KI}} = K_s \Rightarrow \frac{P^2}{C_0^2} = K_s \Rightarrow P = 24,5 \text{ mol.l}^{-1}$

Pr saturer la soltion, il faut introduire 24,5 mol de KI par litre d'eau.

Δ Equation de R^o
= double conservato
↓ ↓
charge atome.



Δ lacune indispensable sur C ds le second schéma de Lewis.

Δ Calcul théorique fait car à ces concntr, les activités se s'identifient plus au simple rapport (a/c₀).

⑦ Le titrage des ions iodure par les ions thiosulfate est associé à l'équation de réaction.



À l'équivalence de ce titrage,

$$n_{I_3^- \text{ dosé}} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-} \text{ versés de 0 à } V_{eq}}$$

or I_3^- provient de 3 transformations successives dont les équations de réaction sont.



$$n_{I_3^- \text{ formé}} = n_{I_2 \text{ dégagé}}$$



$$n_{I_2 \text{ dégagé}} = \frac{1}{5} n_{CO \text{ dégagé}}$$



$$\frac{1}{6} n_{CO \text{ dégagé}} = n_{Cr(CO)_6}$$

la quantité de monoxyde de carbone produit est

$$n_{CO} = 5 n_{I_2} = 5 n_{I_3^- \text{ produits}}$$

↑
produit

↑ capturé ds la fiole de garde.

mais sur les 100 ml, seuls 20 ml sont effectivement titrés.

$$n_{I_3^- \text{ titrés}} = \frac{1}{5} n_{I_3^- \text{ produits}}$$

Bilan:

$$n_{CO} = 5 n_{I_3^- \text{ produits}} = 25 n_{I_3^- \text{ titrés}} = \frac{25}{2} n_{S_2O_3^{2-} \text{ versés entre 0 et } V_{eq}}$$

AN:

$$n_{CO} \text{ produits} = 13,1 \text{ mmol.}$$

⑧

$$n_{CO} = \frac{25}{2} C_{S_2O_3^{2-}} \cdot V_{eq}$$

$$\frac{\Delta n_{CO}}{n_{CO}} = \frac{25}{2} \sqrt{\left(\frac{\Delta C_{S_2O_3^{2-}}}{C_{S_2O_3^{2-}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2} = \frac{25}{2} \sqrt{\left(\frac{0,01 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{20,00}\right)^2} = 0,045$$

$$\Delta n_{CO} = n_{CO} \times 0,045$$

$$\Rightarrow \Delta n_{CO} = 0,59 \text{ mmol} \approx 0,6 \text{ mmol.}$$

incertitude absolue sur n_{CO} .

⇒ l'erreur étant commise sur la 1^{ère} décimale, il faut reporter que

$$n_{CO} = 13,1 \pm 0,6 \text{ mmol.}$$

⑨

114 mg de chrome produit = 2,2 mmol
par 13,1 mmol de CO.

$$n_{CO} \approx 6 n_{Cr} \Rightarrow \text{Formule } Cr(CO)_6$$

Les relations peuvent facilement être obtenues avec des tableaux d'avancement. Toutes les transformations doivent être totales dans le cadre d'un titrage.

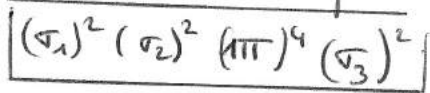
la réponse ne peut pas comporter de chiffres significatifs après le seul d'erreur.

2 - MODÉLISATION ORBITALE DE COMPLEXES DU CHROME.

Partie A: orbitals moléculaires des ligands.

(A1) CN^- possède $4 + 5 + 1 = 10 e^-$ de valence.

La configuration électronique de l'ion CN^- est



(A2) Isoélectroniques \Rightarrow comportent le même nombre d' e^- de valence.

(A3) Les ligands CO et CN^- mettent en jeu les MO lorsqu'ils se lient au métal. La MO est l'orbitale σ_3 .

Celle-ci est plus développée sur C : les ligands se fixent au métal par l'atome de carbone.

Cohérent avec le modèle de Lewis : $|\text{C} \equiv \text{N}|$ et $|\overset{\ominus}{\text{C}} = \overset{\oplus}{\text{N}}|$.

(A4) Les orbitales sont issues de l'interaction anti-liante $\pi^* (2\pi)$



+ développés sur C car les liaisons π le sont plus sur N.

Partie B: Composés de coordination.

(B1) Cr : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $4s^2 3d^4$ ($Z=24$)

(B2) Configuration réelle : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $4s^1 3d^5$.

Pronction d' $1 e^-$ de la sous-couche $4s$ vers la sous-couche $3d$.

Obtention d'une configuration stabilisée par le remplissage à moitié de la sous-couche $3d$ (énergie d'échange d'origine quantique).

(B3) Cr possède 6 e^- de valence.

(B4) A l'état isolé (atome), les OA d du métal sont dégénérées. Dans le complexe, 2 niveaux d'énergie existent.

Il y a donc levée de la dégénérescence de ces orbitales.

Les OA d identifiées t_{2g} sont développées entre les directions des liaisons métal-ligand et une surface nodale selon les axes de liaison \Rightarrow elles n'interagissent pas avec les orbitales des ligands.

Les OA d " e_g " sont développées selon les axes de liaison. L'interaction avec les orbitales des ligands crée de nouvelles OA \Rightarrow énergie modifiée.

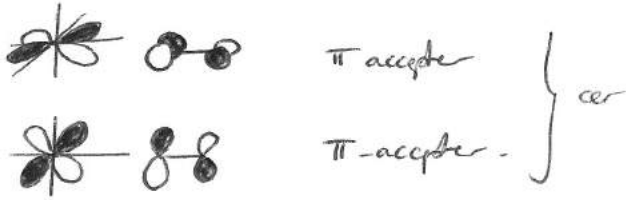
Δ Ne pas confondre config. électronique d'un atome (avec ses orbitales atomiques) et config. élect. d'une molécule/ion avec ses OA.

B5) σ_3 développée sur le métal \Rightarrow interaction σ avec $d_{x^2-y^2}$.

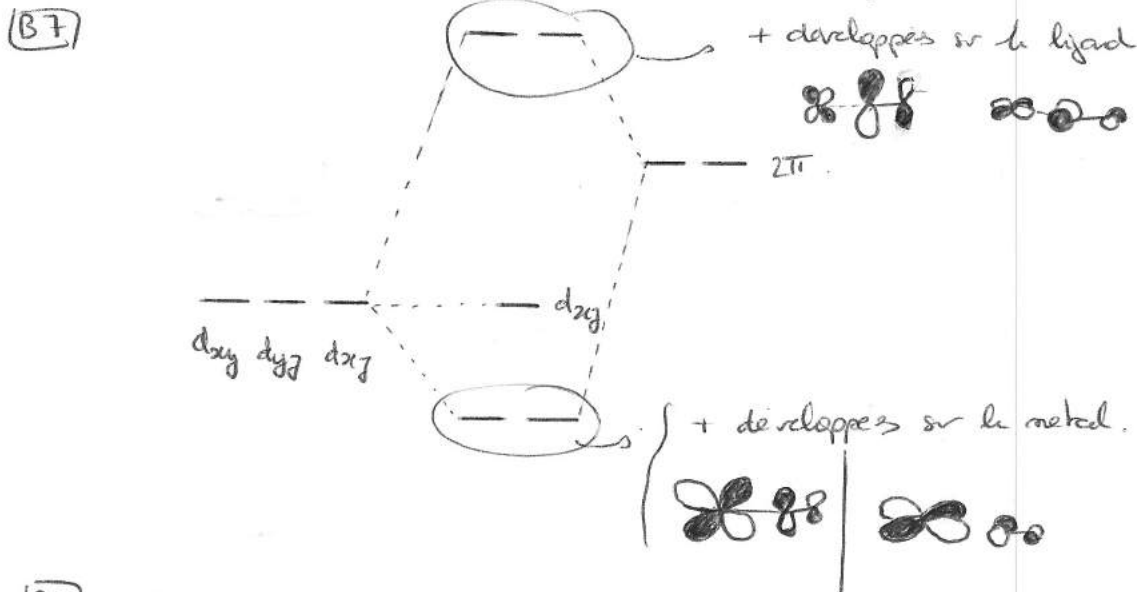


ligand σ -donneur.

les orbitales π font des interactions π avec d_{xy} et d_{yz} .



B6) le schéma 2 correspond à l'interaction π mais en fait le ligand interagit par 1 orbitale vacante.



B8) L'abaissement du nombre d'ordre prouve l'affaiblissement de la liaison C-N.

Du fait de l'interaction π , les électrons vont occuper les π^* + basse en énergie : ces π^* sont liants entre le métal et C, mais anti-liants entre C-N, ce qui tend à affaiblir la liaison en diminuant la probabilité de présence des e^- entre C-N.

Avant la liaison au métal, cette π^* n'était pas occupée par des e^- .

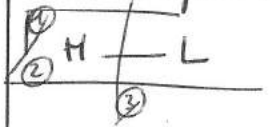
B9) Si le complexe est jaune, il absorbe du violet. S'il est vert, il absorbe du rouge.

Rouge > violet \Rightarrow énergie de la transition

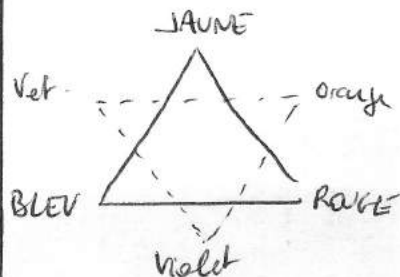
$$E_{\text{rouge}} < E_{\text{violet}} \quad (E = \frac{hc}{\lambda})$$

$$\Rightarrow \Delta_0(\text{Cr}) > \Delta_0(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+})$$

1) En cas d'évolution de symétries, il faut choisir des opérations de symétries communs aux 2 fragments et à la édifice cric.



2) Plan 3 à ne pas considérer car il n'est pas 1 élément de symétrie de M-L. ($M \neq L$)



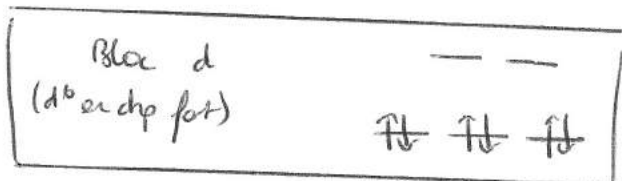
(B6) Cr est sous le nombre d'oxydation 0
 \Rightarrow il apporte 6 e^- de valence.

CO apporte 2 e^- au métal lors de l'établissement de la liaison.

\Rightarrow il y a 18 e^- ds le voisinage du métal au sein du complexe $Cr(CO)_6$

Δ déterminer le NO du métal p connaître le nbe d' e^- de valence qu'il apporte.

(B4) EN^- induit par son effet π -accepter un champ fort. Comme CO augmente cet effet, on peut prévoir que les e^- apportés par le métal seront placés ds le bloc d sur le niveau inférieur (champ fort $\Delta_0 > P$).



3 - CINÉTIQUE D'UNE TRANSFORMATION AVEC $Cr(CO)_6$.

(1) vitesse de formation de $Cr_2(CO)_n$:

$$v_f(1/2 Cr_2) = \frac{d[Cr_2]}{dt} = v_2 = k_2 [CrL_6] [CrL_5]$$

\hookrightarrow intermédiaire réactionnel.

or $\frac{d[CrL_5]}{dt} = v_1 - v_2 - v_{-1}$

L'AERS étant applicable à l'intermédiaire réactionnel CrL_5 ,

$$\frac{d[CrL_5]}{dt} = 0 \Rightarrow v_1 = v_2 + v_{-1}$$

$$k_1 [CrL_6] = (k_2 [CrL_6] + k_{-1} [CO]) [CrL_5]$$

$$\Rightarrow [CrL_5] = \frac{k_1 [CrL_6]}{k_2 [CrL_6] + k_{-1} [CO]}$$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 k_2 [CrL_6]^2}{k_2 [CrL_6] + k_{-1} [CO]}$$

(2) Pas d'ordre.

(3) A l'instant initial, $[CO] \rightarrow 0$ puisqu'il est produit à partir de CrL_6 , seul composé présent initialement.

$$v_0 = k_1 [CrL_6]_0$$

④ Vitesse de disparition de N_2O_5 :

$$v_d(\text{N}_2\text{O}_5) = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = -\cancel{v_1} + v_2 - v_{-1} \Rightarrow \boxed{v_d = v_2 + v_{-1}}$$

nulle après
la fin de l'irradiation ($t > 0$)

⑤ $v_d = k_2 [\text{N}_2\text{O}_6][\text{N}_2\text{O}_5] + k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_5][\text{O}_2]$

ordre 1 en N_2O_5 égaux aux premiers instants
x ordre 2 en N_2O_5

Par que v_d soit d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 , il faut que le second terme soit négligeable devant le premier et que $[\text{N}_2\text{O}_6] \gg [\text{N}_2\text{O}_5]$ (dégénérescence de l'oxygène)

$\Rightarrow \boxed{x_0 \ll C_0}$

⑥ Dans ce cas, $\boxed{v_d \approx k' [\text{N}_2\text{O}_5]}$ avec $\boxed{k' = k_2 [\text{N}_2\text{O}_6] = k_2 C_0}$

⑦ - Une régression linéaire de $k' = f(C_0)$ doit confirmer l'obtention d'une droite :

Théorie : $k' = k_2 \cdot C_0$

Expérience : $k' = 3,63 C_0 - 0,063$ ($R^2 = 0,9934$)

$k_2 = 3,63 \times \frac{10^7 \text{ s}^{-1}}{10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}}$

\Rightarrow droite OK
 \Rightarrow expressions
identifiables

$\boxed{k_2 = 3,63 \cdot 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$

Unité d'un coefficient directeur
= $\frac{\text{unité ordonnée}}{\text{unité abscisse}}$

\rightarrow Temps de demi-vie.

La loi de vitesse de disparition de N_2O_5 peut être identifiée à la définition de cette vitesse.

$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k' [\text{N}_2\text{O}_5]$

defo loi de vitesse.

Par intégration, $\ln \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{N}_2\text{O}_5]_0} = -k' t$

$\Rightarrow \boxed{\tau' = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{k_2 C_0}}$

AN : $\boxed{\tau' = \frac{\ln 2}{3,63 \cdot 10^9 \times 0,3 \cdot 10^{-2}} = 63 \text{ ns}}$

la faible durée de vie de N_2O_5 montre la grande réactivité de l'oxygène.

⑧ Cette fois, CO est en excès. Le tableau donnant les concentrations après irradiation change:

	$C_0(\text{O})_0$	$C(\text{CO})_0$	CO.
$t=0$	C_0	0	$4C_0$
$t \rightarrow \infty$	$C_0(1-x_0)$	$C_0 x_0$	$C_0(4+x_0)$

(a) Si $x_0 \ll 1$, alors $\left. \begin{aligned} [\text{O}]_0 &\approx C_0 \\ [\text{CO}]_0 &\approx 4C_0 \end{aligned} \right\} v_d = k'' [\text{O}]_0$

avec $k'' = k_2 [\text{O}]_0 + k_{-1} [\text{CO}]_0 = C_0(k_2 + 4k_{-1})$

(b) Encore ici $\tau'' = \frac{\ln 2}{k''}$ (temps de demi-réaction à l'ordre 1).

$\Rightarrow k'' = \frac{\ln 2}{\tau''} = 5,3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} = C_0(k_2 + 4k_{-1})$

$\Rightarrow k_{-1} = \frac{1}{4} \left(\frac{\ln 2}{\tau'' C_0} - k_2 \right) = 3,5 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

⑨ la vitesse de disparition de O_2 s'écrit

$v_d = v_{-1} + v_2 + v_3$

$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_{-1} [\text{CO}] [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}] [\text{O}_2] + k_3 [\text{O}] [\text{C}_6\text{H}_{12}]$

En supposant que $x_0 \ll 1$, $\left\{ \begin{aligned} [\text{O}]_0 &= [\text{C}_6\text{H}_{12}]_0 = C_0 \\ [\text{CO}]_0 &= [\text{O}_2]_0 = C_0 x_0 \end{aligned} \right.$

Comme k_{-1} , k_2 et k_3 sont du même ordre de grandeur et que $[\text{CO}]_0 \ll [\text{O}]_0$ et $[\text{C}_6\text{H}_{12}]_0$,

$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \approx (k_2 [\text{O}]_0 + k_3 [\text{C}_6\text{H}_{12}]_0) [\text{O}_2]$

Par ailleurs, $[\text{O}]_0$ et $[\text{C}_6\text{H}_{12}]_0$ doivent pouvoir être considérés constants vu que ces espèces réagissent avec 1 espèce très minoritaire dès le départ: O_2 .

Pour exprimer $[\text{O}_2]$, écrivons $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_2 = k_2 [\text{O}]_0 [\text{O}_2]$

$[\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_{12}]$, $\frac{d[\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_{12}]}{dt} = v_3 = k_3 [\text{O}]_0 [\text{C}_6\text{H}_{12}]$

$\Rightarrow \frac{d[\text{O}_2]}{d[\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_{12}]} = \frac{k_2 [\text{O}]_0}{k_3 [\text{C}_6\text{H}_{12}]_0} \approx \frac{k_2 C_0}{k_3 C_0} = \frac{k_2}{k_3} \rightarrow$

Par intégration, $\frac{[\text{O}_2]}{[\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_{12}]} = \frac{k_2}{k_3} = 1,8$

On vérifie que k_2 et k_{-1} sont du même ordre de grandeur.

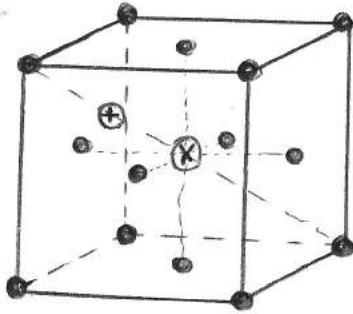
Ici 3 étapes élémentaires consommant O_2 : (2), (-1) et (3).

on ne s'en sert pas explicitement, mais je trouvais cela utile pour comparer les vitesses.

$\int_0^t d[\text{O}_2] = [\text{O}_2]_{t=0} - 0$
concentration initiale

4 - CRISTALLOGRAPHIE.

①



Sites T : centres des 8 cubes d'arête $a/2$
(= aux quarts des grands diagonaux du cube à partir des sommets)

Sites O : milieux des arêtes + centre du cube.

② Populate : $4 O^{2-}$ pour $1 Fe^{2+}$ et $2 Cr^{3+} \Rightarrow FeCr_2O_4$
Electroneutralité : $Cr^{3+} : t=3$

③
$$\rho = \frac{4M_O + M_{Fe} + 2M_{Cr}}{N_A \cdot a^3} = 5,05 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

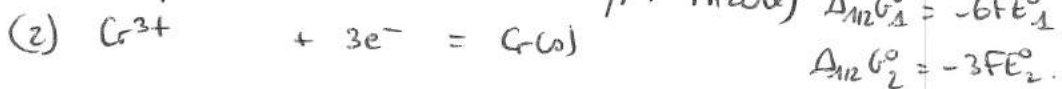
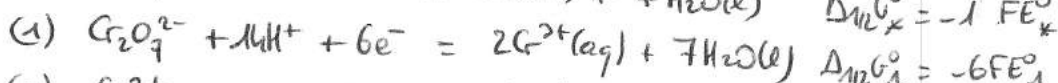
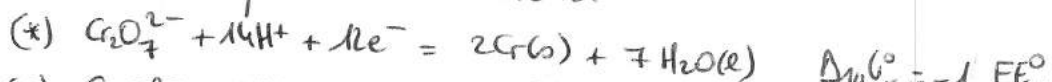
④ Contact Fe^{2+} / O^{2-} : $R_{(Fe^{2+})} + R_{(O^{2-})} = \frac{a\sqrt{2}}{4} \Rightarrow R_{(Fe^{2+})} = 41,4 \text{ pm}$

Contact Cr^{3+} / O^{2-} : $R_{(Cr^{3+})} + R_{(O^{2-})} = \frac{a}{2} \Rightarrow R_{(Cr^{3+})} = 69,5 \text{ pm}$

⑤ la structure n'est pas correctement décrite par le modèle ionique. Elle doit présenter un certain caractère covalent.

5 - CHROMIAGE D'UNE PIÈCE MÉTALLIQUE.

① cherchons 1 combinaison linéaire d'équations de réactions ou de demi-équations de réactions.

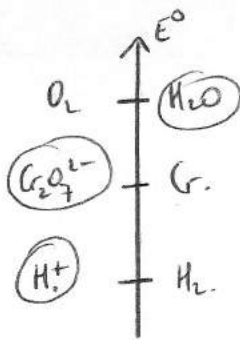


(*) = (1) + 2 \cdot (2) $\xrightarrow{\text{loi de Hess}}$ $\Delta_{12}G_x^0 = \Delta_{12}G_1^0 + 2 \Delta_{12}G_2^0$

$$E_x^0 = \frac{1}{2} (E_1^0 + E_2^0)$$

$$E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr) = \dots V$$

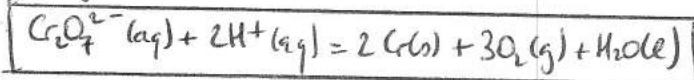
②



Oxydant le + fort : $Cr_2O_7^{2-}$

Réducteur le + fort : H_2O

⇒ Equation de R° de la transformation la plus favorable st :



Espèces du safa
supposées
inactives
⇒ non prises en
compte.

③ Calcul des potentiels de Nernst : (démò non faitè mais attendues)

$$H^+/H_2 : E_{H^+/H_2}(Nernst) = -0,06pH = 0,04V.$$

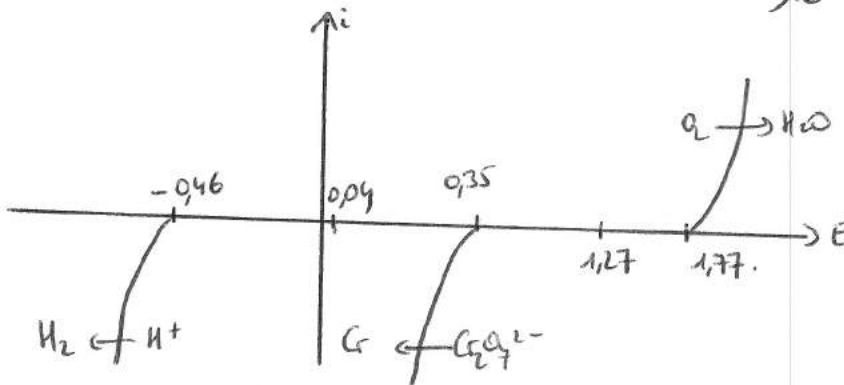
$$O_2/H_2O : E_{O_2/H_2O}(Nernst) = 1,23 - 0,06pH = 1,27V.$$

$$Cr_2O_7^{2-}/Cr : E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr}(Nernst) = E^\circ + \frac{0,06}{12} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{1} = \dots V.$$

Espèces présents : H^+ , $Cr_2O_7^{2-}$ et H_2O

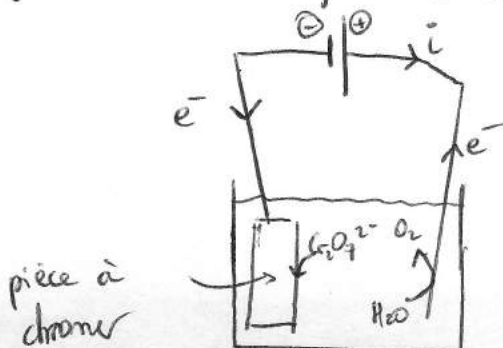
peuvent être
réduits
⇒ A la cathode
⇒ démarre à $E_{Nernst} + j_c$

peut être
oxydée
⇒ A l'anode
⇒ démarre à $E_{Nernst} + j_a$



④ La tension minimale à appliquer pour entraîner la réduction des ions $Cr_2O_7^{2-}$ (et par conséquent l'oxydation de l'eau à l'anode) st $1,77 - 0,35 = 1,42V$.

⑤ L'électrode où se forme le chrome doit recevoir recevoir des e^- ($Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 12e^- \rightarrow 2Cr(s) + 7H_2O(l)$) le générateur doit envoyer les e^- vers cette électrode.



Toujours parti
de ses souhaité de
déplacement des e^- ,
plutôt que d'appliquer
à l'nc mémorise.

Aucune transformation
n'est observée spontanément.
Inhibe de séparer les
compartiments.

⑥ le volume de chrome à déposer est $V = 0,3 \cdot 10^{-6} \times 2 = 6 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$
 soit, $\rho V = m = 6 \cdot 10^{-7} \times 7,19 \cdot 10^3 = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 4,3 \text{ g}$.
 cela revient à déposer $n_{\text{Cr}} = \frac{m_{\text{Cr}}}{M_{\text{Cr}}} = 83 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

D'après l'équation (1/2 eq), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{e}^- + 14\text{H}^+ \Rightarrow 2\text{Cr} + 7\text{H}_2\text{O}$

$$\boxed{\frac{n_{\text{Cr formé}}}{2} = \frac{n_{\text{e}^-}}{12}}$$

$\Rightarrow n_{\text{e}^- \text{ utilisés}} = 6 n_{\text{Cr formé}} = 0,50 \text{ mol d'e}^- \text{ utilisés}$.

Comme le rendement faradique est de 75%, cela signifie que

$$\frac{n_{\text{e}^- \text{ utilisés}}}{n_{\text{e}^- \text{ débités}}} = 0,75 \quad \Rightarrow \quad n_{\text{e}^- \text{ débités}} = 0,66 \text{ mol}$$

Ceci représente une charge électrique $Q = n_{\text{e}^- \text{ débités}} \times F = 64,0 \cdot 10^3 \text{ C}$.

en régime continu, $I = \frac{Q}{\Delta t}$ avec $I = j \cdot S$.

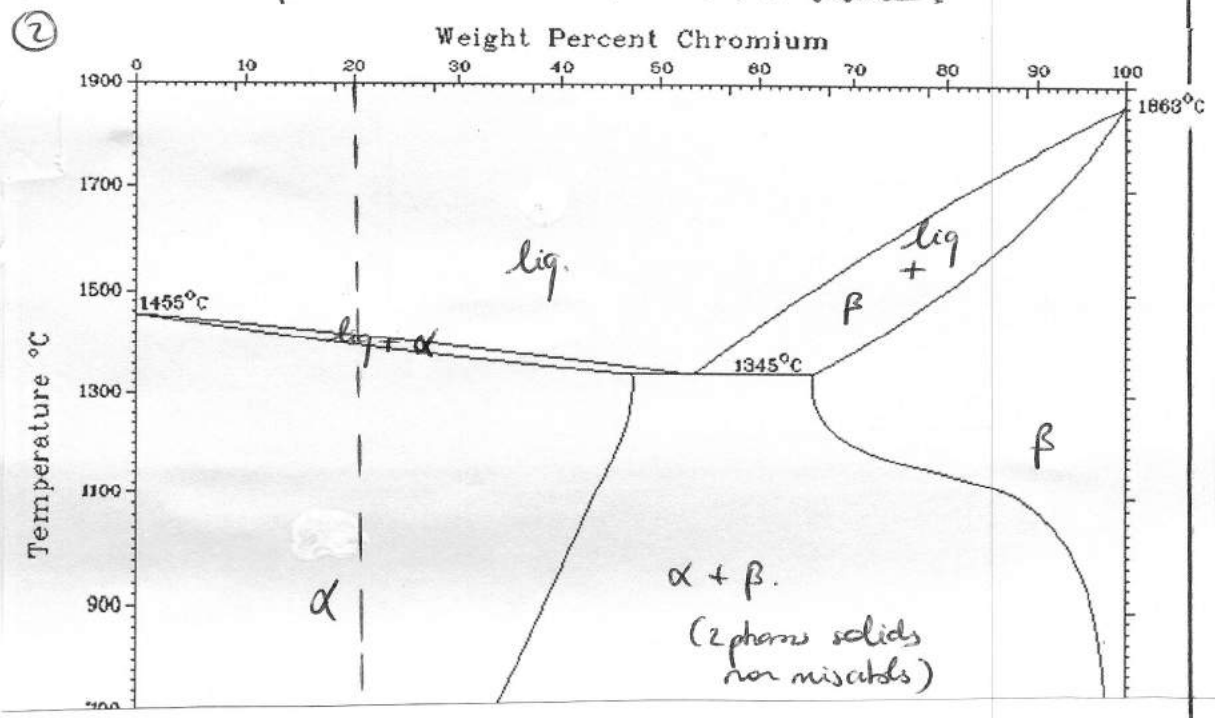
$$\Rightarrow \Delta t = \frac{Q}{j \cdot S} = \frac{64,0 \cdot 10^3}{10 \times 2} = 3200 \text{ s} = 53 \text{ min}$$

Utiliser :

$$\Delta t = \frac{6 \cdot \rho_{\text{Cr}} \cdot h \cdot F}{j \cdot M_{\text{Cr}} \cdot (\text{val})}$$

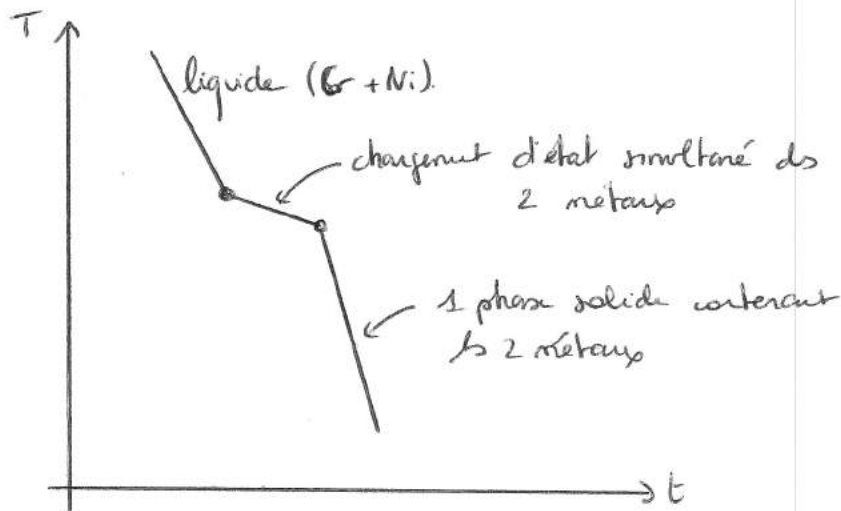
6- BINAIRE.

① Miscibilité partielle des 2 métaux à l'état solide.



α : phase solide homogène: solution de chrome dans le nickel.
 β : phase solide homogène: solution de nickel ds le chrome
 lig: mélange liquide contenant les 2 métaux (homogène)

③ 80% de nickel en masse \Rightarrow 20% de chrome.



la solidification est exothermique : qd elle se produit, le refroidissement est ralenti.

④ Il s'agit du mélange eutectique :

⊕ ce mélange change d'état à température constante (sans P fixée)

⊕ pdt le changement d'état, 3 phases sont présentes :

- 2 solides α et β .

- 1 liquide dont la composition est celle du mélange eutectique (ici 55% d'atomes de chrome).