

EXAMEN DE CHIMIE INORGANIQUE
(2^{ème} SEMESTRE) MP2/PT2/PC2 (2 heures)

Cette épreuve comporte 11 pages.

Problème 1 : Diagramme binaire solide-liquide Mg-Ni

Le diagramme de phases solide-liquide du système magnésium (Mg) - nickel (Ni), à la pression de 1 bar, est présenté à la figure 1, page 11.

On donne : $M_{Ni} = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{Mg} = 24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

En abscisse, est porté le titre en masse de Ni, exprimé en pourcentage massique en Ni (% Ni en masse).

1. Que peut-on dire de la solubilité mutuelle du magnésium et du nickel à l'état solide ?

La solubilité mutuelle de Mg et Ni à l'état solide est nulle : absence de courbes de solubilité

2. Le premier composé (C_1) a pour formule Mg_2Ni . Déterminez la formule du second composé (C_2) (sous forme Mg_uNi_v) et précisez la nature de leur fusion.

$$C_2 : \text{Mg-Ni}$$

$$W_{\text{Ni}}^{\text{Ce}} = 0,83$$

$$X_{\text{Ni}}^{\text{Ce}} = \frac{W_{\text{Ni}}^{\text{Ce}}}{W_{\text{Ni}}^{\text{Ce}} + (1 - W_{\text{Ni}}^{\text{Ce}}) \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{Mg}}}}$$

$$X_{\text{Ni}}^{\text{Ce}} = \frac{0,83}{0,83 + (1 - 0,83) \frac{58,7}{24,3}} = 0,66$$

$$X_{\text{Ni}}^{\text{Ce}} = \frac{v}{u+v} = 0,66 = \frac{2}{3}$$

donc $v = 2$ et $u = 1$

$$\Rightarrow C_2 : \text{MgNi}_2$$

C_1 : C.I.D à fusion non congruente

C_2 : C.I.D à fusion congruente

3. Donner la nature des phases en présence dans les domaines de (1) à (9) en indiquant la valeur de la variance (F).

Domaine	Nature des phases	Variance (F)
①	liquide	3
②	Mg(sol) + liquide	2
③	liquide + Mg ₂ Ni(sol)	2
④	liquide + MgNi ₂ (sol)	2
⑤	MgNi ₂ (sol) + liquide	2
⑥	liquide + Ni(sol)	2
⑦	Mg(sol) + Mg ₂ Ni(sol)	2
⑧	Mg ₂ Ni(sol) + MgNi ₂ (sol)	2
⑨	MgNi ₂ (sol) + Ni(sol)	2

4. Qu'appelle-t-on chacun des points A, B, C, D, E et F ? Calculer leurs degrés de liberté (D.L) et conclure.

A : fusion de (Mg) pur	$L(A) = 0$
B : point eutectique	$L(B) = 0$
C : point péritectique	$L(C) = 0$
D : point de fusion de (Ce)	$L(D) = 0$
E : point eutectique	$L(E) = 0$
F : point de fusion de (Ni) pur	$L(F) = 0$

$$0 < W_{\text{Ni}} < 1 : \text{binaire} \quad ; \quad W_{\text{Ni}} = 0 \text{ et } W_{\text{Ni}} = 1$$

$$F = 4 - P \quad ; \quad F = 3 - P$$

$$L = 3 - C \quad ; \quad L = 2 - C$$

5. Expliciter les équilibres (nom et équation) ayant lieu sur les paliers de températures 783 K, 1033 K et 1368 K.

$\bar{a}T_B = 783 \text{ K}$; Transf eutectique $\text{liq}(A) \rightleftharpoons \text{Mg}_{\text{sd}} + \text{C}_1(\text{sd})$ $\text{liq}(A) \rightleftharpoons \text{Mg}_{\text{sd}} + \text{MgNi}_{\text{sd}}$	$\bar{a}T_C = 1033 \text{ K}$ Transf péritectique $\text{liq}(C) + \text{C}_2(\text{sd}) \rightleftharpoons \text{C}_1(\text{sd})$ $\text{liq}(C) + \text{MgNi}_{\text{sd}} \rightleftharpoons \text{MgNi}_{\text{sd}}$	$\bar{a}T_E = 1368 \text{ K}$ Transf eutectique $\text{liq}(E) \rightleftharpoons \text{C}_2(\text{sd}) + \text{Ni}_{\text{sd}}$ $\text{liq}(E) \rightleftharpoons \text{MgNi}_{\text{sd}} + \text{Ni}_{\text{sd}}$
--	--	--

On refroidit un mélange composé de 29 g de magnésium et de 71 g de nickel, initialement pris à une température de 1500 K, jusqu'à 900 K.

6- a. A quelle température disparaît la dernière goutte de liquide ? Quelle est sa composition en pourcentage massique de Ni ?

$$\% W_{\text{Ni}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{Ni}} + m_{\text{Mg}}} \times 100 = \frac{71}{29 + 71} \times 100 = 71\%$$

$\bar{a}T = 1033 \text{ K}$; disparition de la dernière goutte liq

$$\% W_{\text{Ni}}^{\text{liq}} = 48\%$$

6 - b. Déterminer le nombre de mole totale de chacune des phases présentes à la température 900 K. Déduire le nombre de mole de C_1 et C_2 dans chacune des phases.

$\bar{a}T = 900 \text{ K}$; M en domaine ($C_1 + C_2$)

$$X_{\text{Ni}} = \frac{W_{\text{Ni}}}{W_{\text{Ni}} + (1 - W_{\text{Ni}}) \frac{M_{\text{Ni}}}{M_{\text{Mg}}}} = \frac{0,71}{0,71 + (1 - 0,71) \frac{58,7}{24,3}} = 0,5$$

$C_1: \text{MgNi}$
 $C_2: \text{Ni}$

$$X_{\text{Ni}}^{C_1} = \frac{1}{1 + 2} = 0,33$$

$$X_{\text{Ni}}^{C_2} = \frac{2}{1 + 2} = 0,666$$

$$m_0 = \frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} + \frac{m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}} = 2,40 \text{ mols.}$$

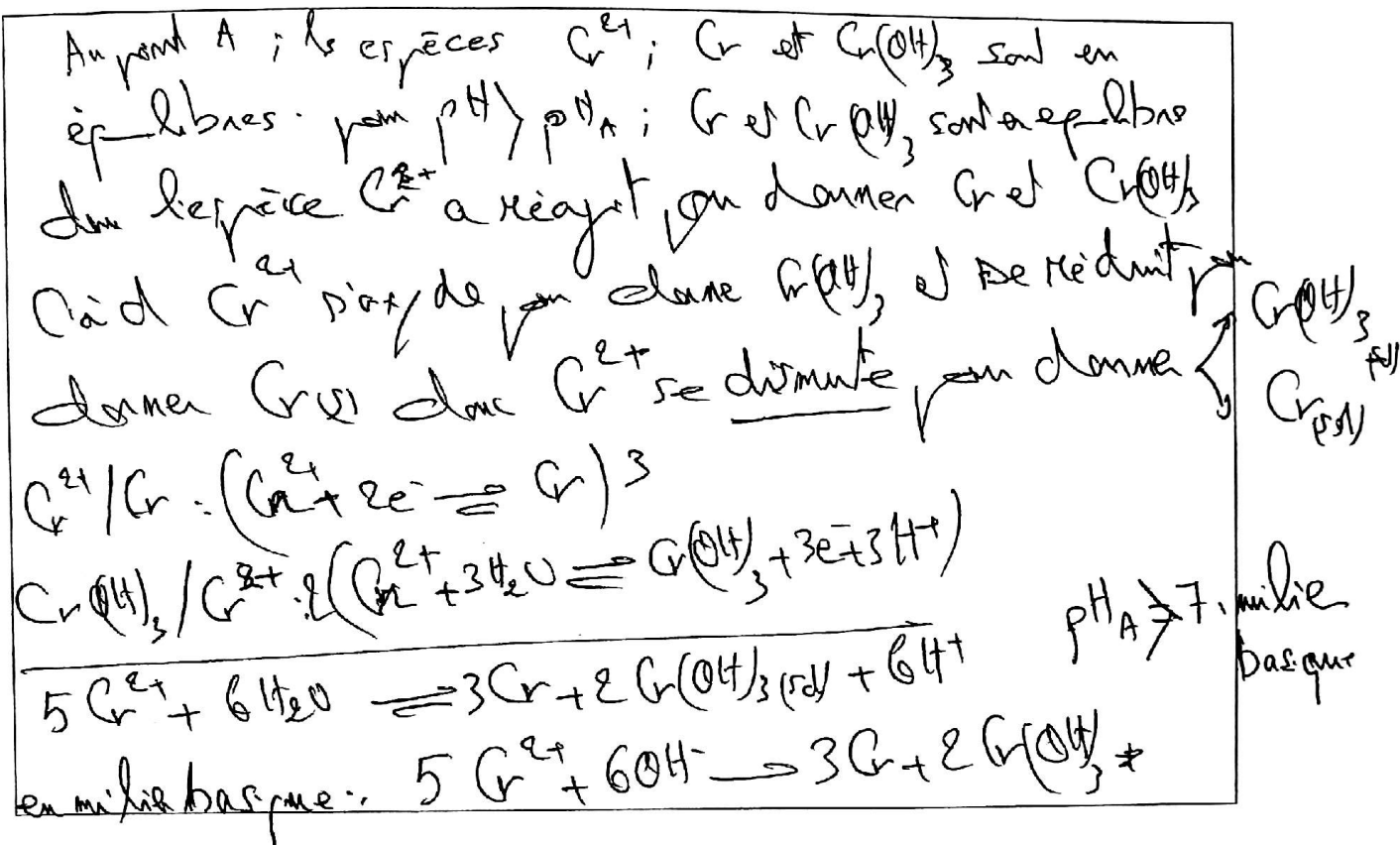
R.S.I

$$\begin{cases} m^{S_1} + m^{S_2} = m_0 \\ \frac{m^{S_1}}{m^{S_2}} = \frac{M^{S_2}}{M^{S_1}} = \frac{0,666 - 0,1}{0,1 - 0,33} = 1 \\ m^{S_1} = m^{S_2} = m \end{cases}$$

$C_1 = \frac{m^{S_1}}{3} = 0,4 \text{ mols}$
 $C_2 = \frac{m^{S_2}}{3} = 0,4 \text{ mols}$

$m^{S_1} = m^{S_2} = \frac{m_0}{2} = 1,2 \text{ mols}$

4. Que se passe-t-il au point A par élévation du pH ? Écrire la réaction correspondante.

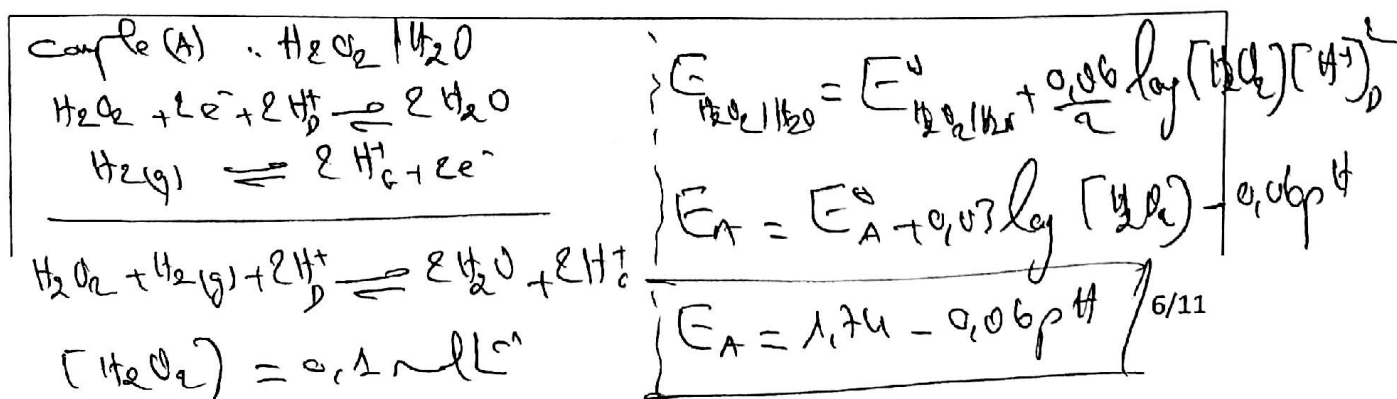


B- L'eau oxygénée

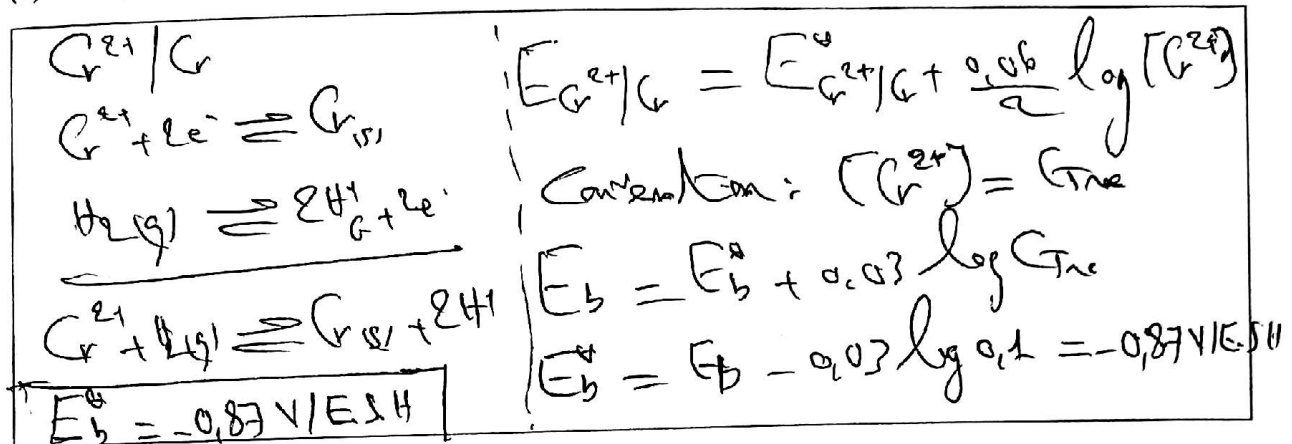
L'eau oxygénée commerciale est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Cette solution est utilisée comme antiseptique, pour l'entretien des lentilles de contact, dans le traitement des eaux usées, comme agent de blanchiment du papier, etc. ...

Ce composé intervient dans deux couples redox : (A) H_2O_2/H_2O et (B) O_2g/H_2O_2 .

1- a. Ecrire l'équation de la ligne frontière (E-pH) relative à chacun de ces deux couples. On considérera la pression en O_2 est égale à 1 atm et que la concentration en H_2O_2 est de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

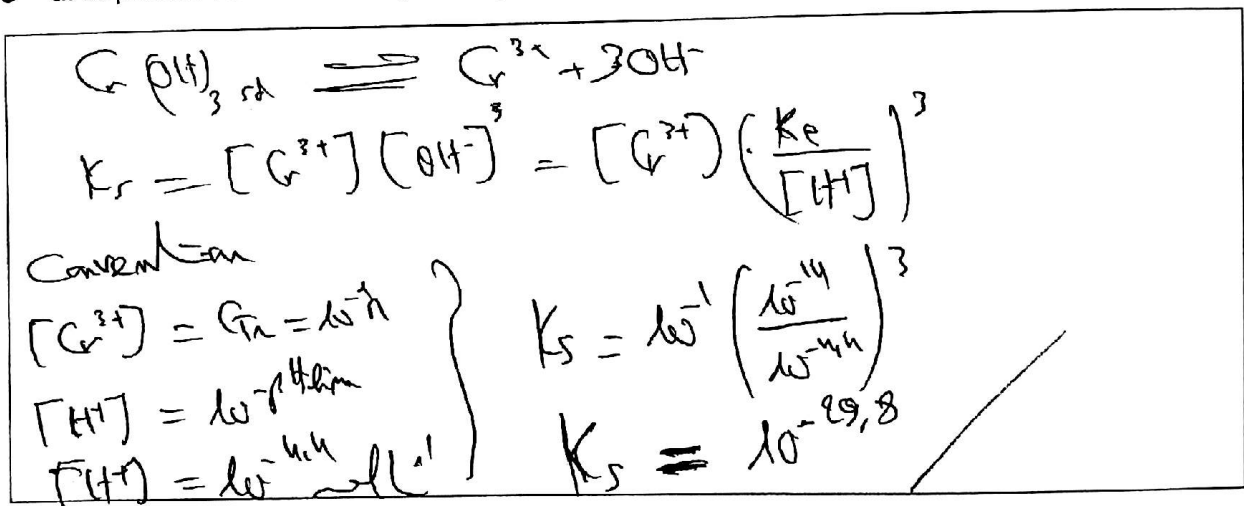


(b) Cr^{2+}/Cr , noté E_b^0

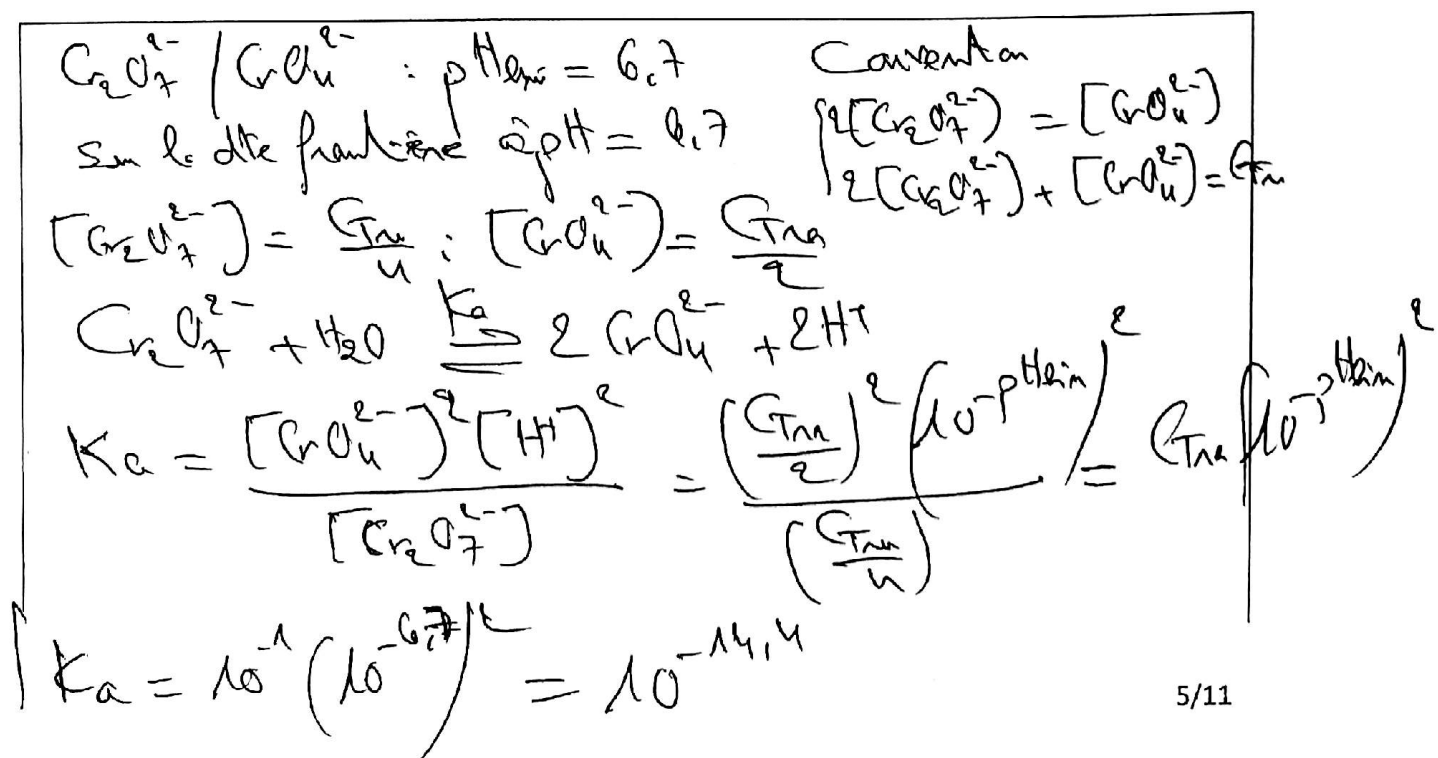


3. Etablir les expressions puis calculer les deux grandeurs thermodynamiques suivantes :

3 - a. le produit de solubilité K_s de $Cr(OH)_3$.



3 - b. la constante d'acidité du couple $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$.



6 - c. Représenter, par deux couleurs différentes, les chemins suivis sur le diagramme de la figure 1 par les points représentatifs des phases lors du refroidissement du mélange de 1500 K à 900 K.

chemin suiv. par la phase liquide. | chemin suiv. par la phase solide (C_s + C_l)

Problème 2 : Electrochimie

On donne :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Potentiel standard redox :
 $E^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V/ESH}$
 $E^\ominus(\text{O}_{2g}/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V/ESH}$
- La constante de Nernst à 25°C : $(R \times T/F) \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$.

A- Diagramme E-pH de l'élément chrome

La figure 2 (page 11) représente le diagramme E-pH simplifié de l'élément chrome où sont considérées les espèces solides Cr et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ainsi que les espèces en solution aqueuse Cr^{2+} , Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et CrO_4^{2-} .

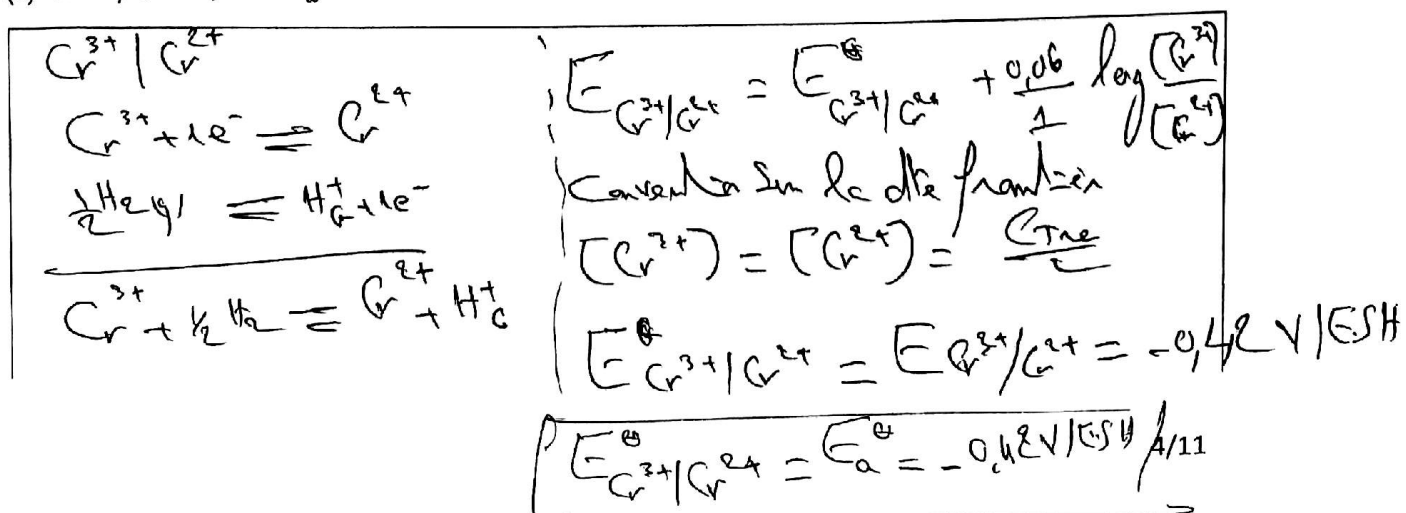
Le tracé de ce diagramme a été réalisé pour une concentration totale en atomes de chrome dissous égale à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Donner le nombre d'oxydation (n.o) du chrome des espèces mentionnées puis attribuer à chaque espèce le domaine qui lui convient.

Espèce	Cr	Cr(OH) ₃	Cr ³⁺	Cr ²⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
n.o (Cr)	0	III	III	II	VI	VI
Domaine	(6)	(4)	(3)	(5)	(1)	(2)

2. Déterminer le potentiel standard de chacun des deux couples suivants :

(a) $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, noté $E_a^\ominus$

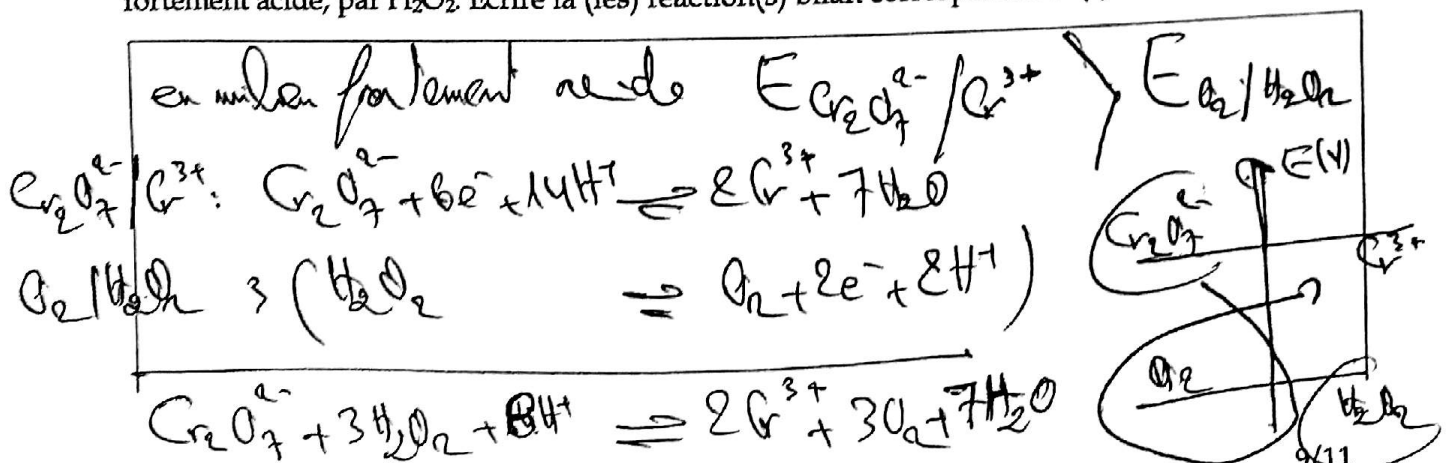


les deux courbes montrent une zone commune dans la présence d'un point de franchissement d'abscisse E_m qui montre $i_a = -i_c \neq 0$ dans la décomposition de H_2O_2 et cinétiquement favorisée.

3 - b. Justifier à partir de ces courbes que la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée augmente avec la concentration de ce dernier.

Au point de franchissement d'abscisse E_m on a :
 $i_a(E_m) = -i_c(E_m)$
 or $i_a = R_{\text{red}(H_2O_2)} = n F S V_{ox}$
 $|i_c| = R_{\text{ox}(H_2O_2)} = n F S V_{red}$
 donc la vitesse de la réaction de décomposition de H_2O_2 en $(H_2O + O_2)$ est proportionnelle à $[H_2O_2]$

4 - a. Déterminer la ou les espèce(s) de chrome susceptible(s) d'être réduite(s), en milieu fortement acide, par H_2O_2 . Ecrire la (les) réaction(s) bilan correspondante(s).



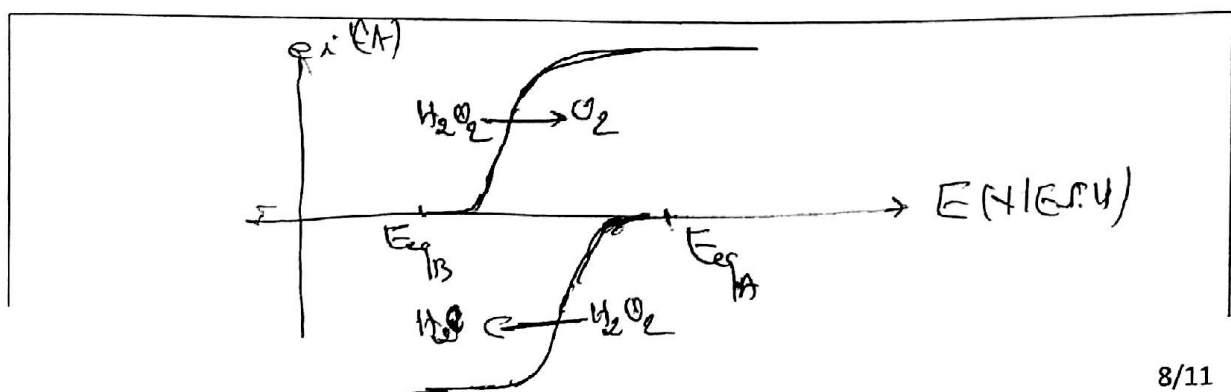
$$\begin{aligned}
 (R) &= (A) - (B) \\
 D_R G^\circ &= D_A G_A^\circ - D_B G_B^\circ \\
 -RT \ln K_D^\circ &= -2FE_A^\circ + 2FE_B^\circ \\
 \frac{RT}{F} \ln K_D^\circ &= 2(E_A^\circ - E_B^\circ) \\
 0,06 \log K_D^\circ &= 2(E_A^\circ - E_B^\circ) \\
 K_D^\circ &= 10^{\frac{2(E_A^\circ - E_B^\circ)}{0,06}} \\
 \text{AN} \sim K_D^\circ &= 10^{\frac{2(1,77 - 0,68)}{0,06}} = 10^{36,3} \gg 10^4
 \end{aligned}$$

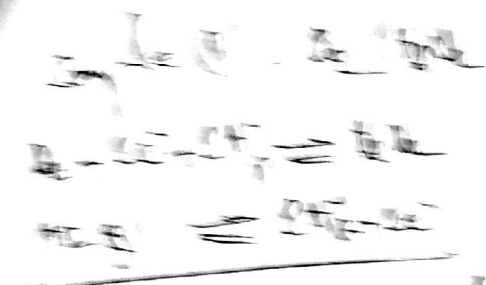
$K_D^\circ \gg 10^4$ donc la dismutation de H_2O_2 en H_2O et O_2 est quantitative

2 - c. Déduire l'enthalpie libre molaire standard de cette réaction.

$$\begin{aligned}
 D_A G_A^\circ &= -RT \ln K_D^\circ \\
 D_R G_{(298)}^\circ &= -8,314 (298) \ln 10^{36,3} \\
 D_R G_{(298)}^\circ &= -257 \text{ kJ.mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

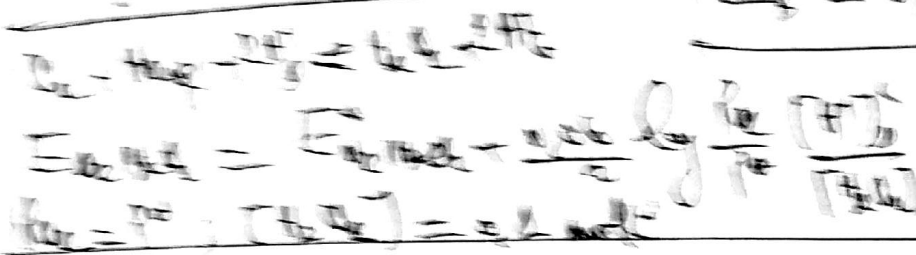
3 - a. L'expérience montre que la vitesse de cette réaction est non nulle. Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel relatives aux demi-réactions concernées pour rendre compte de ce phénomène. Légendez chaque courbe.





$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - 0.059 \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-]^4} \right) - 0.014 \text{ pH}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0.711 - 0.014 \text{ pH}$$

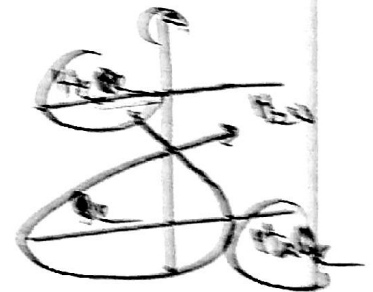


1-b. Tracer, sur le diagramme E-pH du chrome, les deux frontières entre $\text{pH} = 0$ et $\text{pH} = 10$. Indiquer le diagramme obtenu.

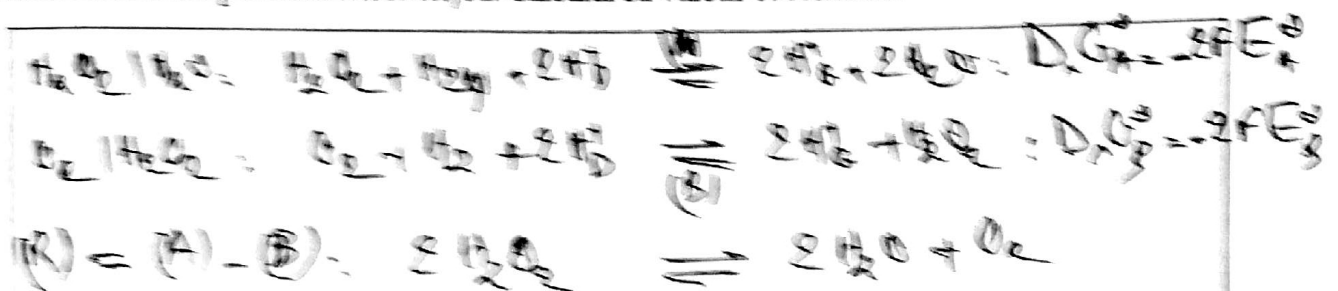
$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= 0.711 - 0.014 \text{ pH} \\ \text{à } \text{pH} = 0, E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} &= 0.711 \text{ V}; \text{ à } \text{pH} = 10, E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 0.571 \text{ V} \\ E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= 0.711 - 0.014 \text{ pH} \\ \text{à } \text{pH} = 0, E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= 0.711 \text{ V}; \text{ à } \text{pH} = 10, E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0.471 \text{ V} \end{aligned}$$

2-a. Montrer que l'eau oxygénée est thermodynamiquement instable. Écrire la réaction redox mise en jeu. Comment nomme-t-on une telle réaction ?

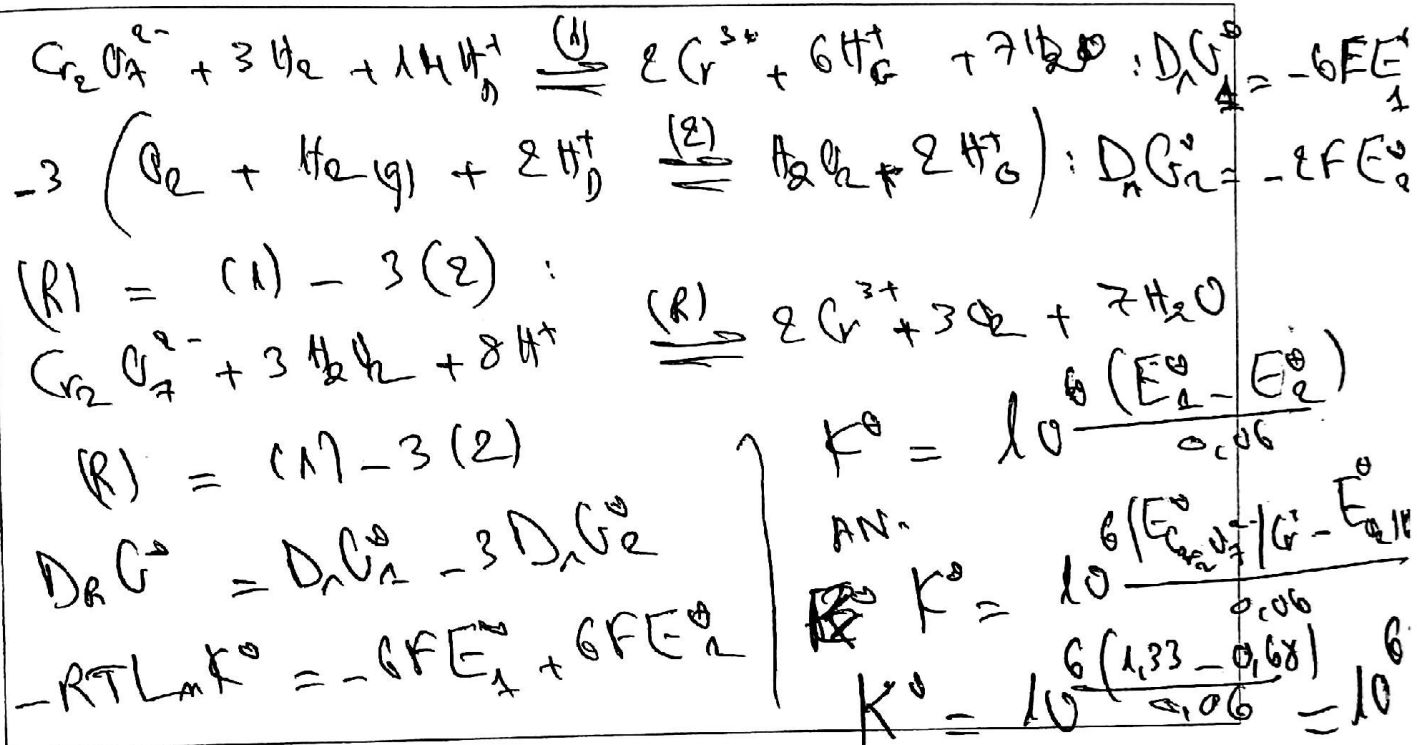
Les deux fonctions de couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ montrent que H_2O_2 est à la fois donneur et accepteur d'électrons. C'est pourquoi H_2O_2 se décompose en H_2O et O_2 .



2-b. Établir l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction en fonction des potentiels standard des couples redox mis en jeu. Calculer sa valeur et conclure.

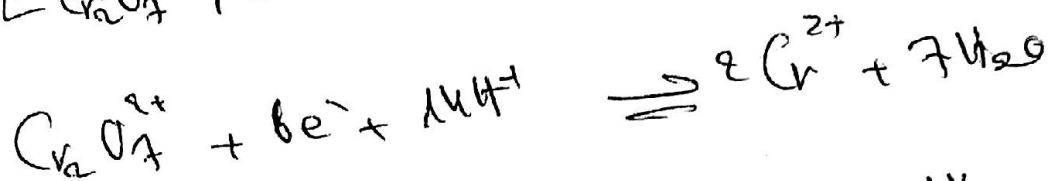
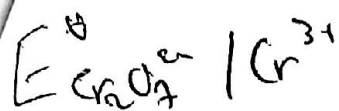


4 - b. Calculer la (les) constante(s) d'équilibre(s) de réaction(s) bilan.



4 - c. Peut-on utiliser la (les) réaction(s) bilan correspondante(s) comme réaction(s) de dosage de l'eau oxygénée ? Justifier.

$K^\circ = 10^6 \gg 10^4$ (R) : quantification (titab.)
 on peut doser H_2O_2 par $(2\text{K}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$



$$E = E^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$E = E^0 + 0,01 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} - 0,14 \text{ pH}$$

Concentration sur la droite fractionne

$$\begin{cases} 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] \\ 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{Cr}^{3+}] = C_{\text{Cr}} \end{cases}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \frac{C_{\text{Cr}}}{4}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = \frac{C_{\text{Cr}}}{2}$$

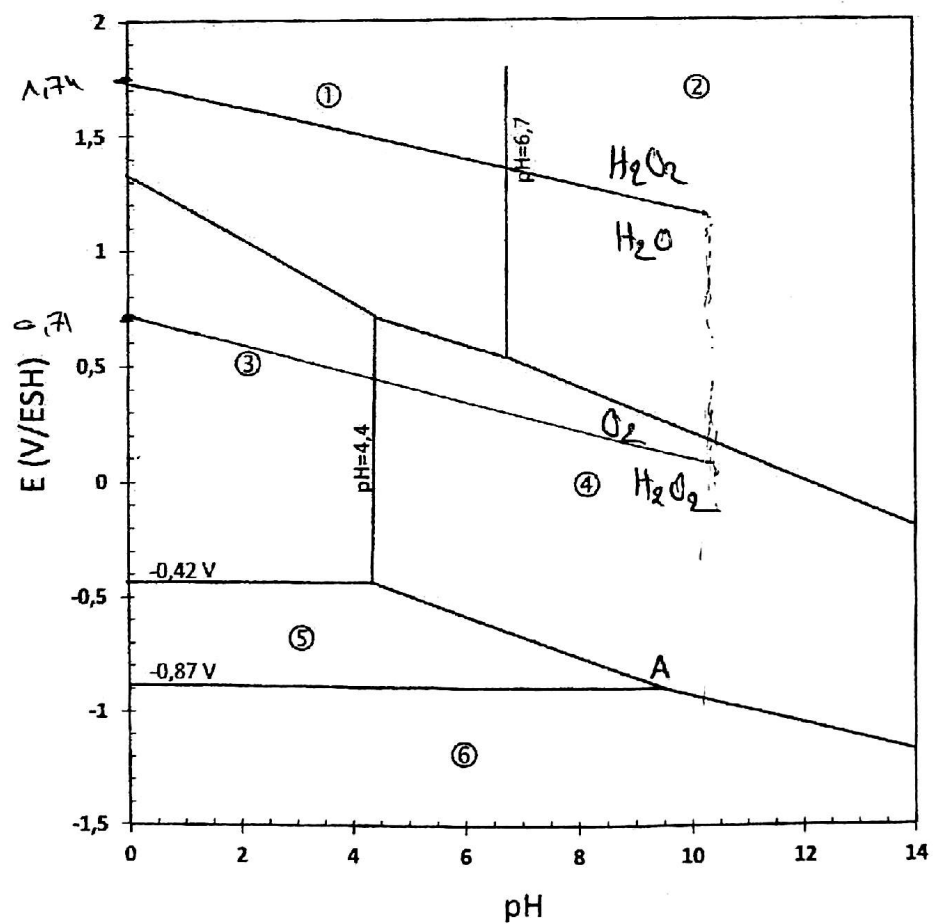
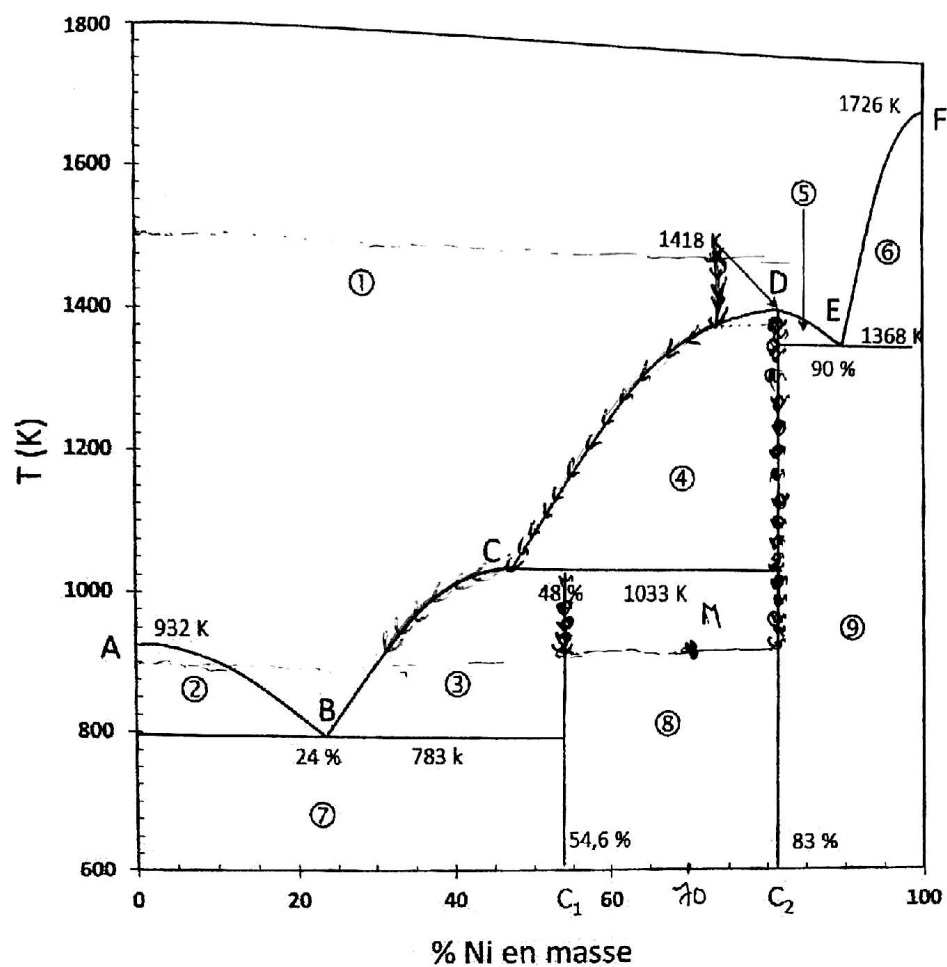
$$E = E^0 - 0,01 \log C_{\text{Cr}} - 0,14 \text{ pH}$$

$$\text{à pH} = 0 \quad E = E^0 - 0,01 \log C_{\text{Cr}}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}} = E + 0,01 \log C_{\text{Cr}}$$

$$= 1,34 - 0,01$$

$$E^0 = 1,33 \text{ (V / F.S.H.)}$$



Fin de l'épreuve