

Instructions

- Cette épreuve comporte 16 pages dont 02 blanches.
- Les trois problèmes sont indépendants.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 16 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16,, 16 sur 16.**

Chimie organique

Remarques, notations et données numériques

- Les trois (03) problèmes sont indépendants.
- Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8
- Le groupe phényle peut être noté : C₆H₅-, Ph- ou 
- Déplacements chimiques en RMN ¹H de quelques groupes :

Protons CH ₃	δ ppm	Protons CH ₂	δ ppm	Protons CH	δ ppm
CH ₃ -C	0.9	CH ₂ -C	1.3	CH-R	1.5
CH ₃ -C-O	1.3	CH ₂ -C-O	1.9	CH-C-O	2.0
CH ₃ -C=C	1.6	CH ₂ -C=C	2.3	CH-C=C	2.6
CH ₃ -Ar	2.1-2.3	CH ₂ -Ar	2.6-2.8	CH-Ar	3.0
CH ₃ -CO-R	2-2.2	CH ₂ -CO-R	2.3-2.4	CH-CO-R	2.7
CH ₃ -NH ₂	2.1-2.3	CH ₂ -N	2.4-3	CH-N	2.8
CH ₃ -O	3.3	CH ₂ -O	3.2-3.4	CH-O	3.7-3.9
CH ₃ -C-Cl	1.4-1.6	CH ₂ -O-CO	4.1-4.3	CH-Cl	4.1-4.3
CH ₃ -C-Br	1.6-1.9	CH ₂ -Cl	3.6-3.7	CH-Br	4.2-4.4
CH ₃ -C-I	1.8-2	CH ₂ -Br	3.4-3.5	CH-I	4.3-4.4
		CH ₂ -I	3.2-3.3	CH-Aromatique (Ph)	6,4-8,5

Protons portés par un hétéroatome	δ ppm
R-OH	0.7-5.5
Ar-OH	4.5-7.1
R-NH ₂ (R-NH-)	0.6-6

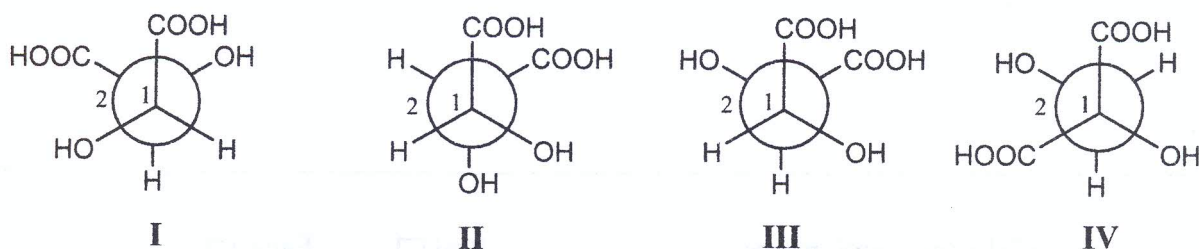
Tables Infra-Rouge

Liaison	Nombre d'ondes en cm ⁻¹
C=C	1600-0650
C≡C	2100-2220
O-H libre	3500-3700
C-O-C (éthers, esters)	1050-1260
C=O amides	1630-1710
C=O cétones, aldéhydes	1650-1740
C=O acides carboxyliques	1660-1740
C=O esters	1700-1750
C=O halogénures d'acides	1785-1815
N-H amines (primaires, secondaires)	3100-3500

Problème I (5.75 points) :

Les deux parties A et B de ce problème sont totalement indépendantes.

A- Soient les quatre projections de Newman numérotées de **I** à **IV** suivantes :

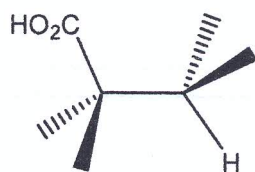


En complétant les représentations de CRAM ci-dessous, cocher les cases correspondant aux propositions suivantes, puis justifier votre réponse :

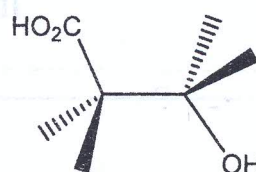
a/ **I** et **II** sont énantiomères

Vrai ☐

Faux ☐



I



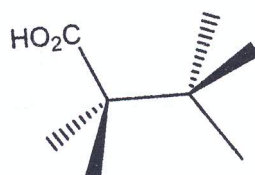
II

Justification :

b/ **I** et **IV** sont diastéréoisomères

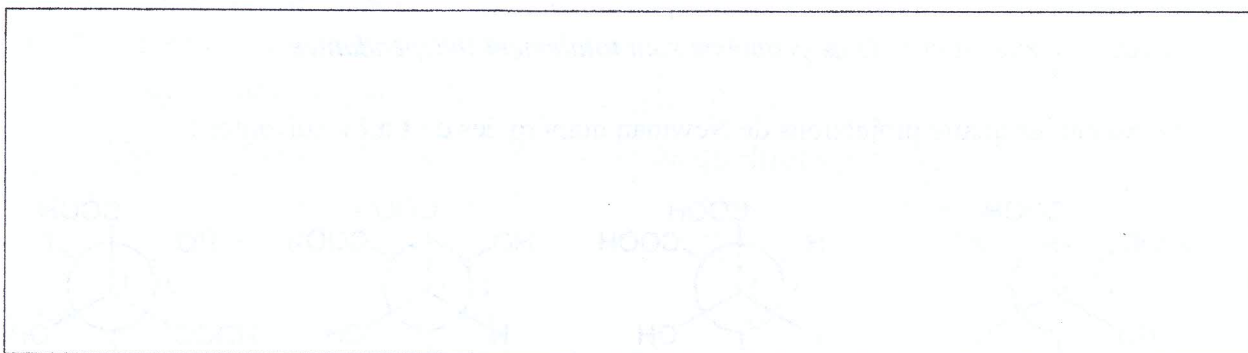
Vrai ☐

Faux ☐



IV

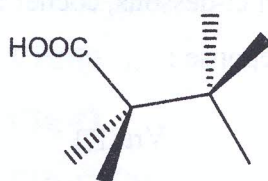
Justification :



c/ I et III sont énantiomères

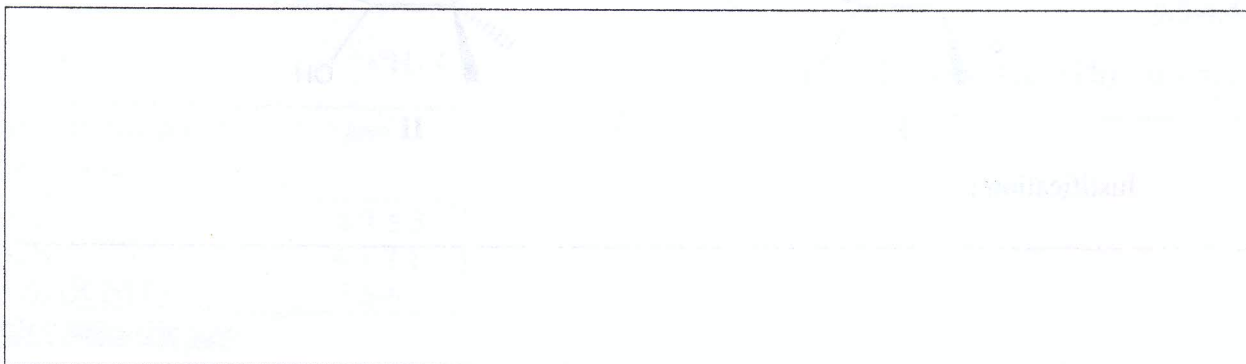
Vrai ☐

Faux ☐



III

Justification :

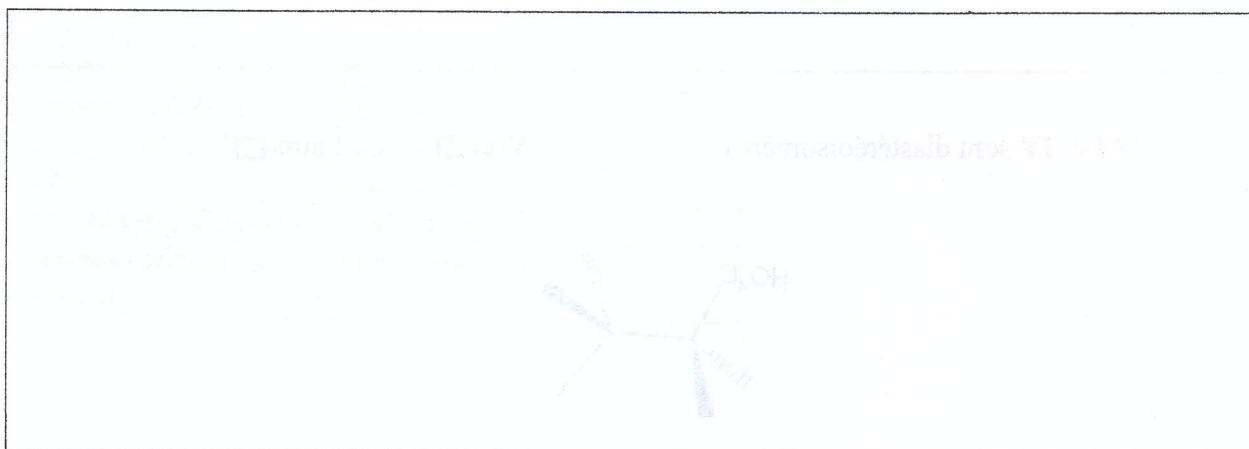


d/ III est Thréo

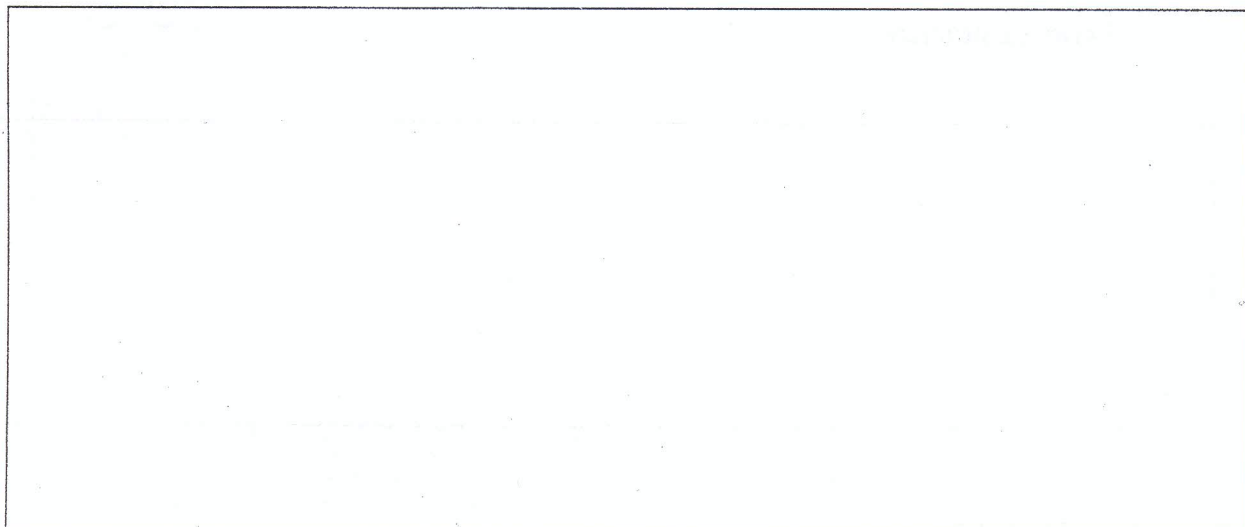
Vrai ☐

Faux ☐

Justification :

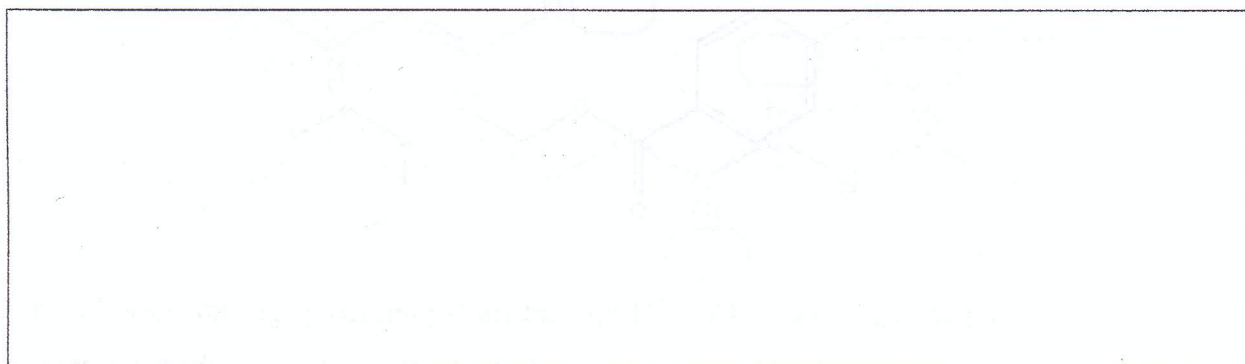


e/ Donner les projections de Fischer de **I** et **II**.

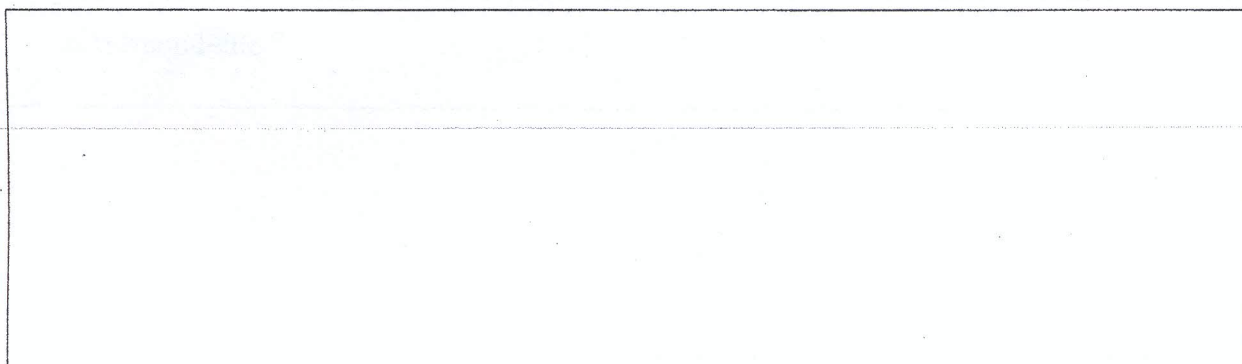


B- Par chauffage du 1-bromo-3,4-diméthylpentane **A** en présence de NaOH, on obtient un alcène **B**.

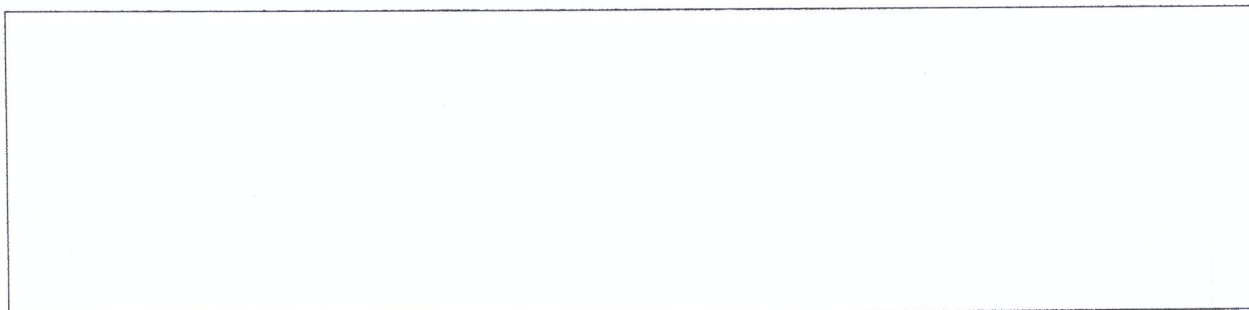
a/ Représenter la structure plane du substrat **A**.



b/ Représenter la structure plane du produit **B** obtenu.

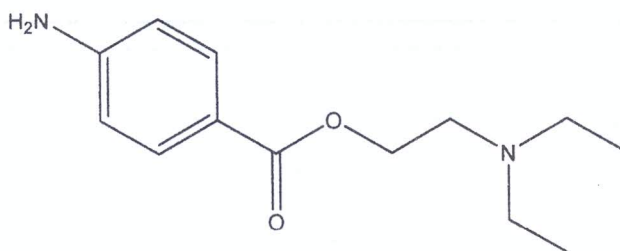


c/ Cette réaction est en compétition avec une S_N2 . Elle engendre dans ce cas un produit C.
Ecrire sa structure.

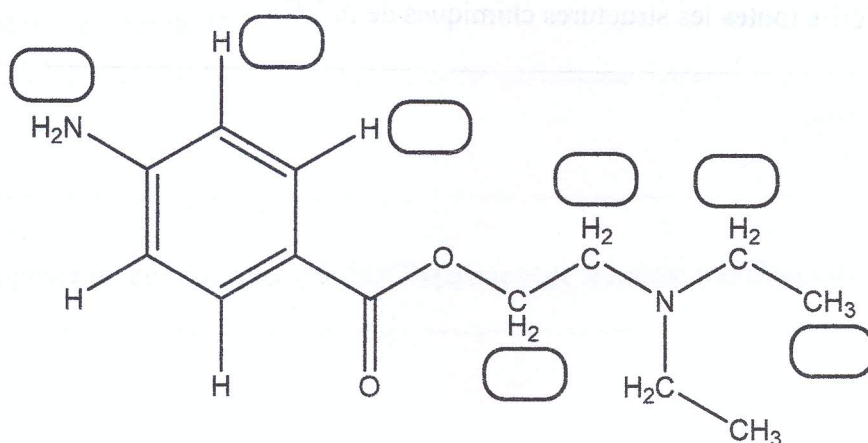
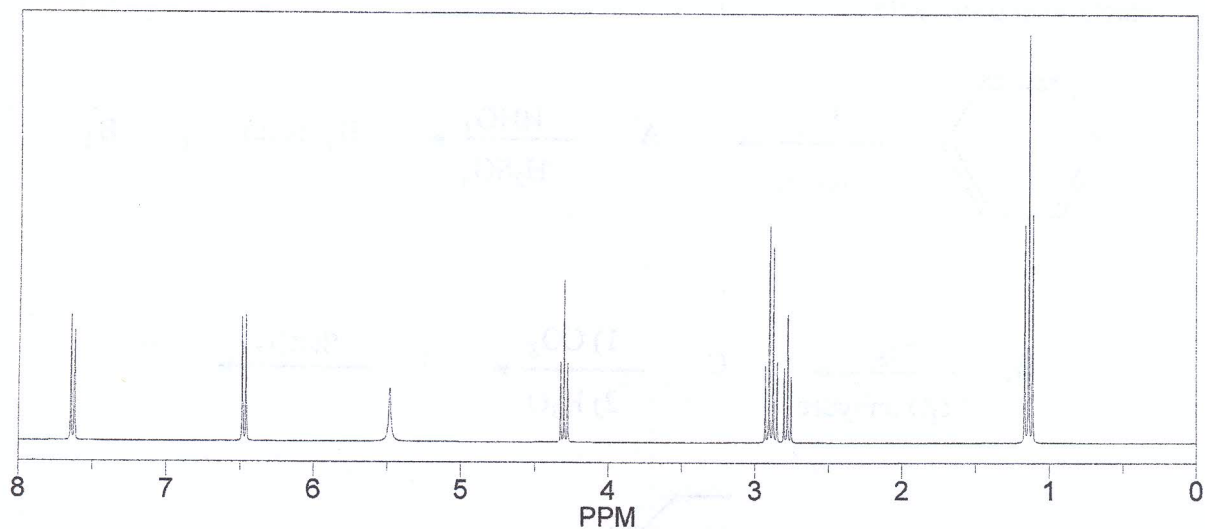


Problème II (8.25 points) :

La novocaïne est un composé de synthèse, dérivé de la cocaïne, mais de moindre toxicité, que l'on utilise en injections comme anesthésique local. Sa formule semi-développée est la suivante :

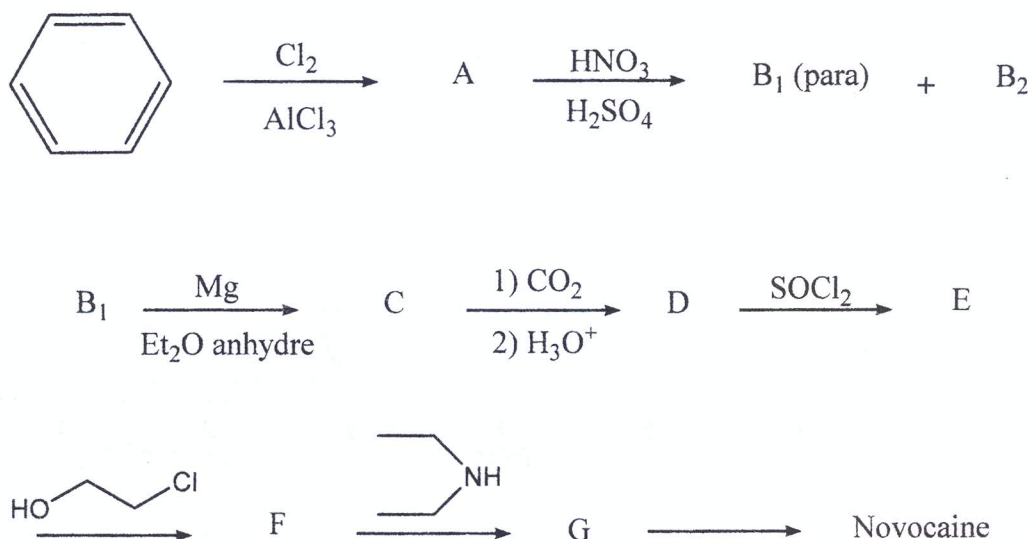


1° En vous aidant des tables de RMN ^1H figurant sur la première page, attribuer clairement à partir du spectre de RMN ^1H de la novocaïne représenté ci-dessous chaque signal au(x) proton(s) correspondant(s). Pour ce faire, il suffira d'inscrire les déplacements chimiques dans les cases figurant à cet effet.



2° On remarque sur le spectre Infra-Rouge de la novocaïne, entre autres, une absorption sous forme de deux bandes fines à 3360 cm^{-1} et 3410 cm^{-1} . A quelle fonction chimique correspond-elle ?

3° L'une des synthèses possibles de cet anesthésique est représentée par la séquence réactionnelle suivante :



a- Ecrire toutes les structures chimiques de A à G.

b- Donner le nom de **D**.

c- Proposer un autre réactif que SOCl_2 permettant la même transformation **D** $\rightarrow$ **E**.

d- Détailler le mécanisme d'obtention de **D** à partir de **C** en indiquant le type de mécanisme schématisé.

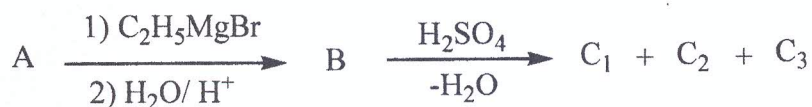
e- Peut-on passer directement de **D** à **F**, en utilisant uniquement le 2-chloroéthanol ? Justifier votre réponse.

Problème III (6 points) :

L'analyse élémentaire d'une cétone chirale **A** de formule brute $C_xH_yO_z$ et de masse molaire 148 g.mol^{-1} a donné les résultats suivants : %C = 81 ; %H = 8. La résonance magnétique nucléaire révèle la présence d'un groupe Phényle monosubstitué.

a/ Déterminer la formule brute de **A**.

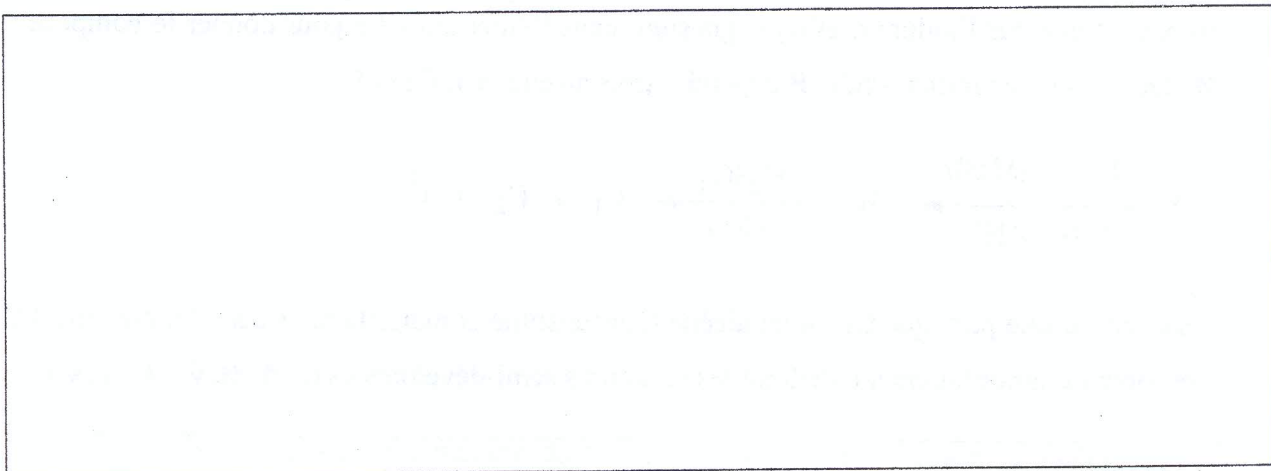
b- **A** est traité par l'iodure d'éthylmagnésium dans l'éther anhydre pour donner le composé **B**. Déshydraté en milieu acide, **B** engendre trois alcènes **C₁**, **C₂** et **C₃**.



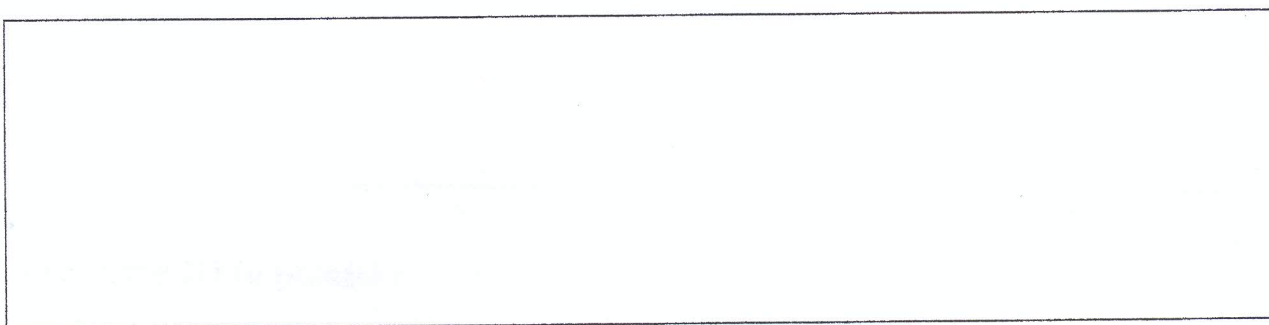
Sachant, d'une part, que **C₁** est un alcène tétrasubstitué et majoritaire et que, d'autre part, **C₃** est obtenu minoritairement, déduire les structures semi-développées de **A**, **B**, **C₁**, **C₂** et **C₃**.

c- Décrire les deux tests complémentaires permettant de caractériser la fonction chimique de

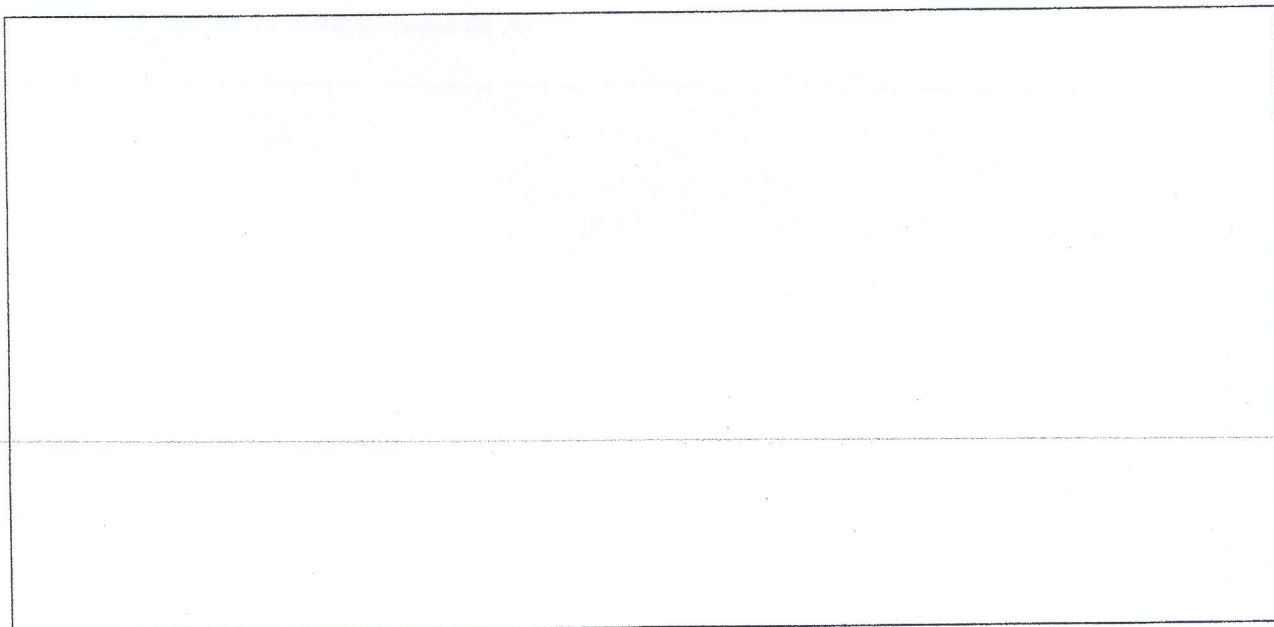
A.



d- En réalité, le composé **A** est de configuration « R ». Le représenter dans l'espace.



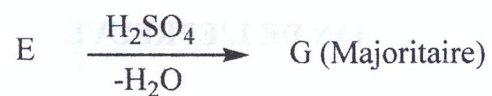
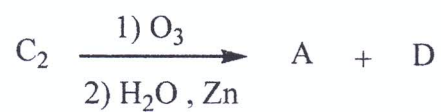
e- Représenter les stéréoisomères de **B** que l'on notera **B**₁(2R,3R)) et **B**₂ en précisant la configuration absolue de chaque carbone asymétrique. Quelle est la relation entre **B**₁ et **B**₂ ?



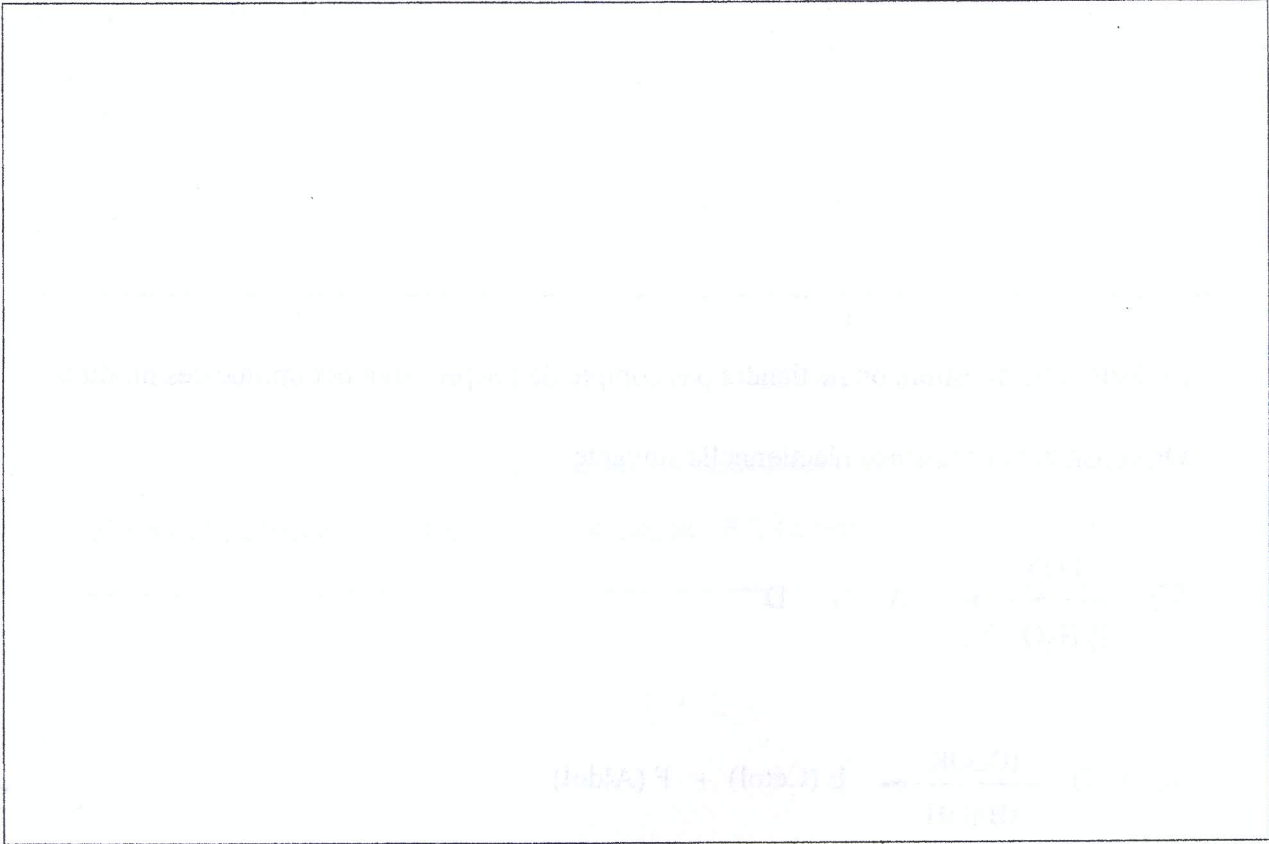
f- Représenter **C**₂ dans sa configuration géométrique « E » et donner la configuration absolue de son carbone asymétrique.

g- Dans cette question, on ne tiendra pas compte de l'aspect stéréochimique des produits.

On considère la séquence réactionnelle suivante :



Identifier les composés **D**, **E**, **F** et **G**.



FIN DE L'ÉPREUVE



CONSIGNES

- *Cette épreuve comporte 10 pages + 2 pages vides.*
- *Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.*
- *L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*
- *Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.*
- *Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.*
- *En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.*
- *Ne joindre aucun brouillon.*
- *Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.
--

Concours Biologie et Géologie Chimie inorganique

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux ;

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^ϕ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase ϕ .
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- H_4Y : acide éthylènediamine tétra-acétique.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

À 298 K et sous la pression standard :

	Mg(sd)	F ₂ (g)	MgF ₂ (sd)
$\Delta_f H^\ominus (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	-1124,2
$S^\ominus (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	32,7	202,8	57,2
$C_p^\ominus (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	24,9	31,3	61,6

- $Mg(g) = Mg^+(g) + 1e^- : E_{i,1}(Mg) = 737 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- $Mg^+(g) = Mg^{2+}(g) + 1e^- : E_{i,2}(Mg) = 1446 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- $Mg(sd) = Mg(g) : \Delta_{sub} H^\ominus (Mg) = 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $K_s(MgCO_3, sd) = 6,8 \times 10^{-6}$
- $K_s(CaCO_3, sd) = 4,5 \times 10^{-9}$
- $pK_{a_1}(H_2CO_{3(aq)} / HCO_{3(aq)}^-) = 6,37$
- $pK_{a_2}(HCO_{3(aq)}^- / CO_{3(aq)}^{2-}) = 10,32$
- Energie réticulaire de MgF₂ : $\Delta_{ret} H^\ominus (MgF_2, sd) = 2962 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Enthalpie de dissociation de F₂ : $\Delta_{dis} H^\ominus (F_2, g) = 159 \text{ kJ.mol}^{-1}$

À 298 K et à pH = 0

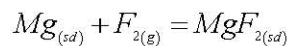
$$E^\ominus (Mg^{2+} / Mg_{(sd)}) = -2,372 \text{ V} / \text{ESH}$$

$$E^\ominus (Cu^{2+} / Cu_{(sd)}) = 0,337 \text{ V} / \text{ESH}$$

À 298K, la constante de Nernst : $(R \times T/F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$

Problème : thermodynamique

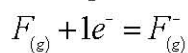
1) On considère la réaction d'équation suivante :



1-a) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\ominus (298\text{K})$ de cette réaction.

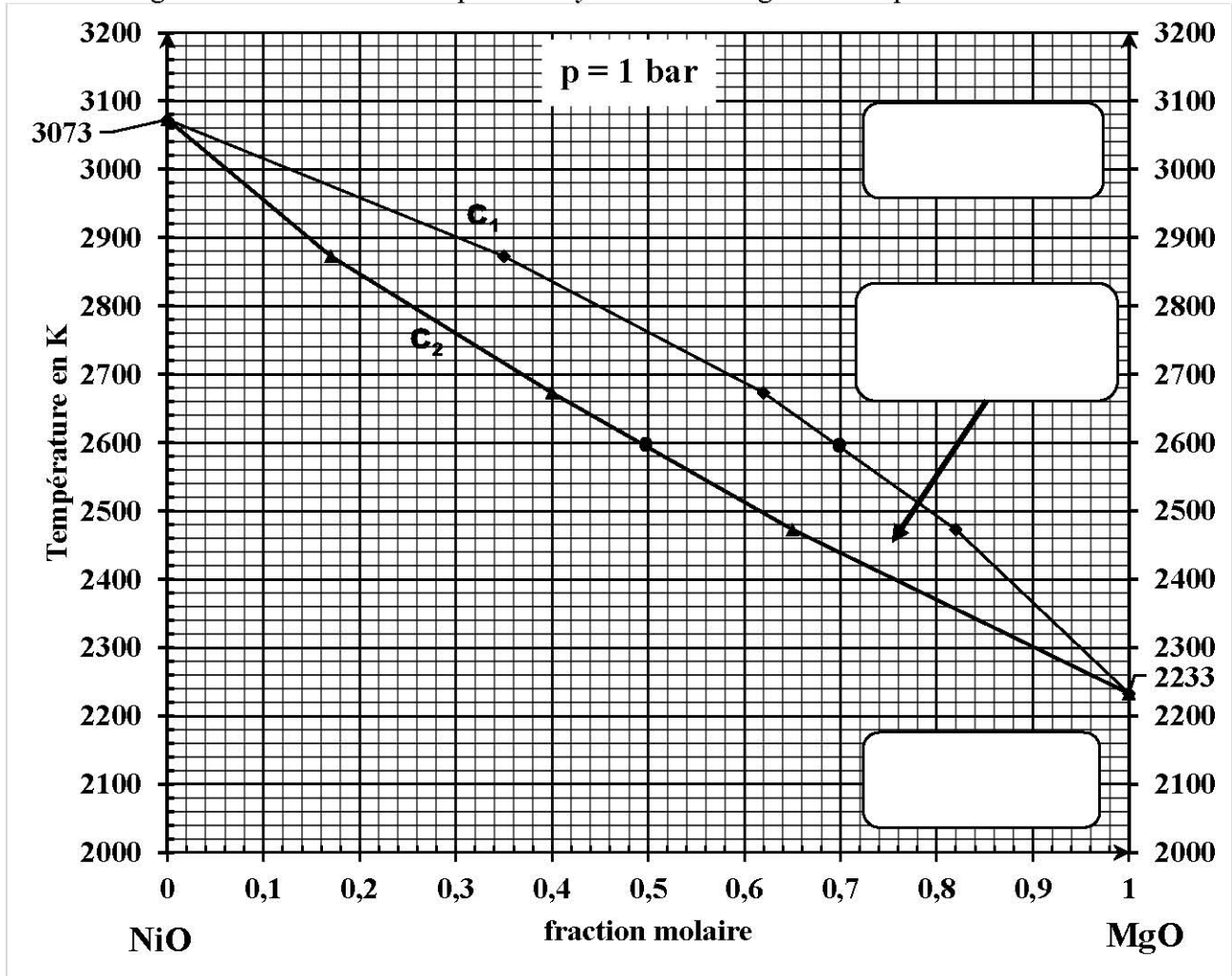
1-b) Établir l'expression de l'entropie standard $\Delta_r S^\ominus (T)$ de cette même réaction en fonction de la température T dans le domaine [298K, T] dans lequel Mg et MgF_2 sont solides et les capacités calorifiques molaires $C_p^\ominus (\text{Mg}, sd)$ et $C_p^\ominus (\text{MgF}_2, sd)$ demeurent constantes.

2) Calculer l'attachement électronique du fluor correspondant à la transformation :



Problème : Diagramme de phase solide-liquide

On donne le diagramme binaire solide-liquide du système NiO-MgO sous la pression de 1 bar.



1) Indiquer sur le diagramme ci-dessus, la nature des phases présentes dans tous les domaines.

2) Nommer les deux courbes (C1) et (C2).

Courbe C1 :

Courbe C2 :

3) Donner la valeur de température de fusion standard de chacun des oxydes : NiO et MgO.

4) Si on considère que les différents mélanges binaires NiO-MgO en phase liquide sont des mélanges idéaux et on note x_{MgO}^{liq} la fraction molaire de l'oxyde de magnésium en phase liquide, donner l'expression du potentiel chimique μ_{MgO}^{liq} de MgO en phase liquide dans la solution en fonction de x_{MgO}^{liq} , T et $\mu_{MgO}^{*,liq}$.

5) Un mélange liquide de MgO et de NiO commence à se solidifier à 2760 K. Déduire du diagramme :

5-a) La composition du mélange et celle des premiers cristaux qui apparaissent.

--

5-b) La température de solidification finissante et la composition des dernières gouttes du liquide qui disparaissent.

--

6) On refroidit 5 moles d'un mélange liquide contenant 56% molaire de MgO de 2900 K jusqu'à 2400 K.

6-a) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement. Préciser les températures des accidents thermiques.

--

6-b) Déterminer la nature et les quantités de matière des phases présentes à 2600 K.

--	--

6-c) Déduire les quantités de matière de MgO présentes respectivement dans la phase solide et dans la phase liquide.

--

Problème : équilibres chimiques

1) Compléter le tableau suivant :

Équation bilan de la réaction	Type de réaction	Constante d'équilibre associée
$\nu_A A_{(aq)} + \nu_B B_{(aq)} = \nu_C C_{(aq)} + \nu_D D_{(aq)}$	Réaction chimique quelconque	$K = \frac{([C]/C^\ominus)^{\nu_C} \times ([D]/C^\ominus)^{\nu_D}}{([A]/C^\ominus)^{\nu_A} \times ([B]/C^\ominus)^{\nu_B}}$
$H_2O = H_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$		$K_e = \frac{[H^+]}{C^\ominus} \times \left(\frac{[HO^-]}{C^\ominus} \right)$
$H_4 Y_{(aq)} = H_{(aq)}^+ + H_3 Y_{(aq)}^-$		
$H_4 Y_{(aq)} = 4H_{(aq)}^+ + Y_{(aq)}^{4-}$	Acido-basique	
$Mg_{(aq)}^{2+} + 2HO_{(aq)}^- = Mg(OH)_{2(s)}$		
$Mg_{(aq)}^{2+} + 6H_2O_{(liq)} = [Mg(H_2O)_6]_{(aq)}^{2+}$		

2) Le carbonate de magnésium $MgCO_{3(s)}$ (connu sous le nom de magnésite) ainsi que le carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ (connu sous le nom de calcite) sont deux composés minéraux représentant la source la plus importante de l'obtention respectivement du magnésium ainsi que du calcium.

2-a) Écrire l'expression du produit de solubilité de la magnésite dans l'eau pure en négligeant le caractère acido-basique de l'ion CO_3^{2-} .

2-b) Déterminer la valeur de la solubilité molaire de $MgCO_{3(s)}$ dans l'eau pure à 25°C.

3) On considère, à 25°C, un litre d'une solution aqueuse contenant initialement du chlorure de magnésium MgCl_2 à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et du chlorure de calcium CaCl_2 à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On y ajoute une faible quantité d'une solution contenant des ions carbonate à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On suppose que le volume de la solution reste inchangé.

Indiquer s'il y aura dépôt de précipité(s). Si oui lequel (lesquels) ?

4) Sous l'effet du pH de la solution, la solubilité de la magnésite peut varier. En effet l'ion carbonate CO_3^{2-} est une entité à caractère basique issue du diacide faible H_2CO_3 (acide carbonique).

4-a) Déterminer la solubilité (en mol.L^{-1}) de la magnésite MgCO_3 dans une solution à $\text{pH} = 6$.

4-b) Commenter le résultat obtenu.

5) En milieu aqueux, le magnésium peut former le complexe $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

5-a) Donner le nom systématique de ce complexe.

5-b) Ce complexe présente, entre autres, certaines propriétés acido-basiques. En effet, il peut être considéré comme un monoacide faible.

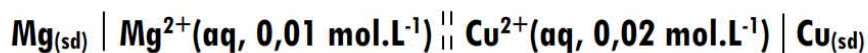
Écrire la réaction d'ionisation de ce complexe en solution aqueuse.

5-c) Donner le nom systématique de sa base conjuguée.

5-d) Écrire l'expression de la constante d'acidité du couple acide-base formé.

Problème : pile

Soit la cellule électrochimique schématisée par la chaîne suivante :



1) Schématiser avec toutes les indications utiles, la cellule électrochimique permettant de déterminer le potentiel de cette cellule (*la force électromotrice*).

2) Écrire pour chacun des deux demi-cellules, les équations des demi-réactions qui ont tendance à se produire.

3) Écrire l'équation-bilan (1) de la réaction d'oxydoréduction qui a tendance à se dérouler si la pile débite du courant.

4) Donner l'expression puis calculer :

4-a) la force électromotrice de cette pile.

--	--

4-b) L'enthalpie libre associé à la réaction de cette cellule. Conclure.

5) Que peut-on dire des concentrations des ions Cu^{2+} , Mg^{2+} et de la force électromotrice lorsque la pile débite du courant ?

6) Calculer les concentrations atteintes par Mg^{2+} et Cu^{2+} lorsque la cellule ne débite plus de courant électrique.

7) Dédire la valeur atteint par les potentiels de chacune des électrodes.

Fin de l'épreuve

Page vide

Page vide

CONSIGNES

- *Cette épreuve comporte 10 pages + 2 pages vides.*
- *Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.*
- *L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*
- *Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.*
- *Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.*
- *En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.*
- *Ne joindre aucun brouillon.*
- *Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.

Concours Biologie et Géologie Chimie inorganique

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux ;

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^ϕ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase ϕ .
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- H_4Y : acide éthylènediamine tétra-acétique.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

À 298 K et sous la pression standard :

	Mg(sd)	F ₂ (g)	MgF ₂ (sd)
$\Delta_f H^\ominus (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	-1124,2
$S^\ominus (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	32,7	202,8	57,2
$C_p^\ominus (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	24,9	31,3	61,6

- $\text{Mg}(g) = \text{Mg}^+(g) + 1e^- : E_{i,1}(\text{Mg}) = 737 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- $\text{Mg}^+(g) = \text{Mg}^{2+}(g) + 1e^- : E_{i,2}(\text{Mg}) = 1446 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- $\text{Mg}(sd) = \text{Mg}(g) : \Delta_{sub} H^\ominus (\text{Mg}) = 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $K_s(\text{MgCO}_3, sd) = 6,8 \times 10^{-6}$
- $K_s(\text{CaCO}_3, sd) = 4,5 \times 10^{-9}$
- $pK_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} / \text{HCO}_3^-(aq)) = 6,37$
- $pK_{a_2}(\text{HCO}_3^-(aq) / \text{CO}_3^{2-}(aq)) = 10,32$
- Energie réticulaire de MgF_2 : $\Delta_{ret} H^\ominus (\text{MgF}_2, sd) = 2962 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Enthalpie de dissociation de F_2 : $\Delta_{dis} H^\ominus (\text{F}_2, g) = 159 \text{ kJ.mol}^{-1}$

À 298 K et à pH = 0

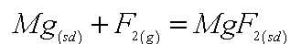
$$E^\ominus (\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}_{(sd)}) = -2,372 \text{ V} / \text{ESH}$$

$$E^\ominus (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(sd)}) = 0,337 \text{ V} / \text{ESH}$$

À 298K, la constante de Nernst : $(R \times T/F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$

Problème : thermodynamique

1) On considère la réaction d'équation suivante :



1-a) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\ominus (298\text{K})$ de cette réaction.

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \times \Delta_r S^\ominus$$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus (\text{MgF}_2, sd) - \Delta_f H^\ominus (\text{Mg}, sd) - \Delta_f H^\ominus (\text{F}_2, g)$$

$$\Delta_r S^\ominus = S^\ominus (\text{MgF}_2, sd) - S^\ominus (\text{Mg}, sd) - S^\ominus (\text{F}_2, g)$$

Application numérique :

$$\Delta_r H^\ominus = -1124,2 - 0 - 0 = -1124,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus = 57,2 - 32,7 - 202,8 = -178,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

On en déduit,

$$\Delta_r G^\ominus = -1124,2 - 298 \times (-178,3 \times 10^{-3}) = -1071,07 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1-b) Établir l'expression de l'entropie standard $\Delta_r S^\ominus (T)$ de cette même réaction en fonction de la température T dans le domaine [298K, T] dans lequel Mg et MgF₂ sont solides et les capacités calorifiques molaires $C_p^\ominus (\text{Mg}, sd)$ et $C_p^\ominus (\text{MgF}_2, sd)$ demeurent constantes.

$$\Delta_r C_p^\ominus = C_p^\ominus (\text{MgF}_2, sd) - C_p^\ominus (\text{Mg}, sd) - C_p^\ominus (\text{F}_2, g)$$

Application numérique :

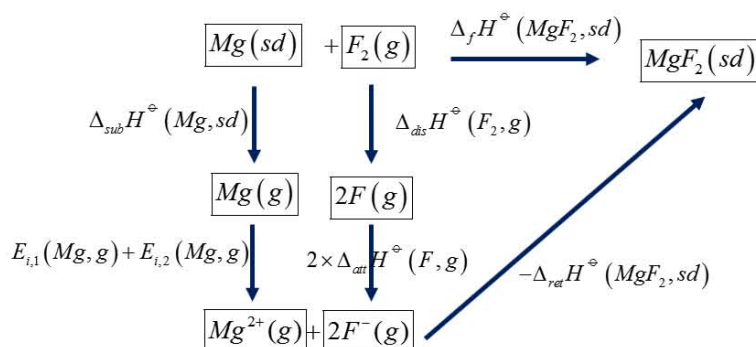
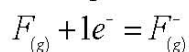
$$\Delta_r C_p^\ominus = 61,6 - 24,9 - 31,3 = 5,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\ominus (T) = \Delta_r S^\ominus (298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta_r C_p^\ominus \times \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S^\ominus (T) = -178,3 + \int_{298\text{K}}^T 5,4 \times \frac{dT}{T} = -178,3 + 5,4 \times \ln\left(\frac{T}{298}\right)$$

$$\Delta_r S^\ominus (T) = -209,06 + 5,4 \times \ln(T)$$

2) Calculer l'attachement électronique du fluor correspondant à la transformation :



Le principe de l'état initial et de l'état final permet d'écrire :

$$\Delta_f H^\ominus (\text{MgF}_2, sd) = \Delta_{sub} H^\ominus (\text{Mg}, sd) + E_{i,1} (\text{Mg}, g) + E_{i,2} (\text{Mg}, g) + \Delta_{dis} H^\ominus (\text{F}_2, g) + 2 \times \Delta_{at} H^\ominus (\text{F}, g) - \Delta_{ret} H^\ominus (\text{MgF}_2, sd)$$

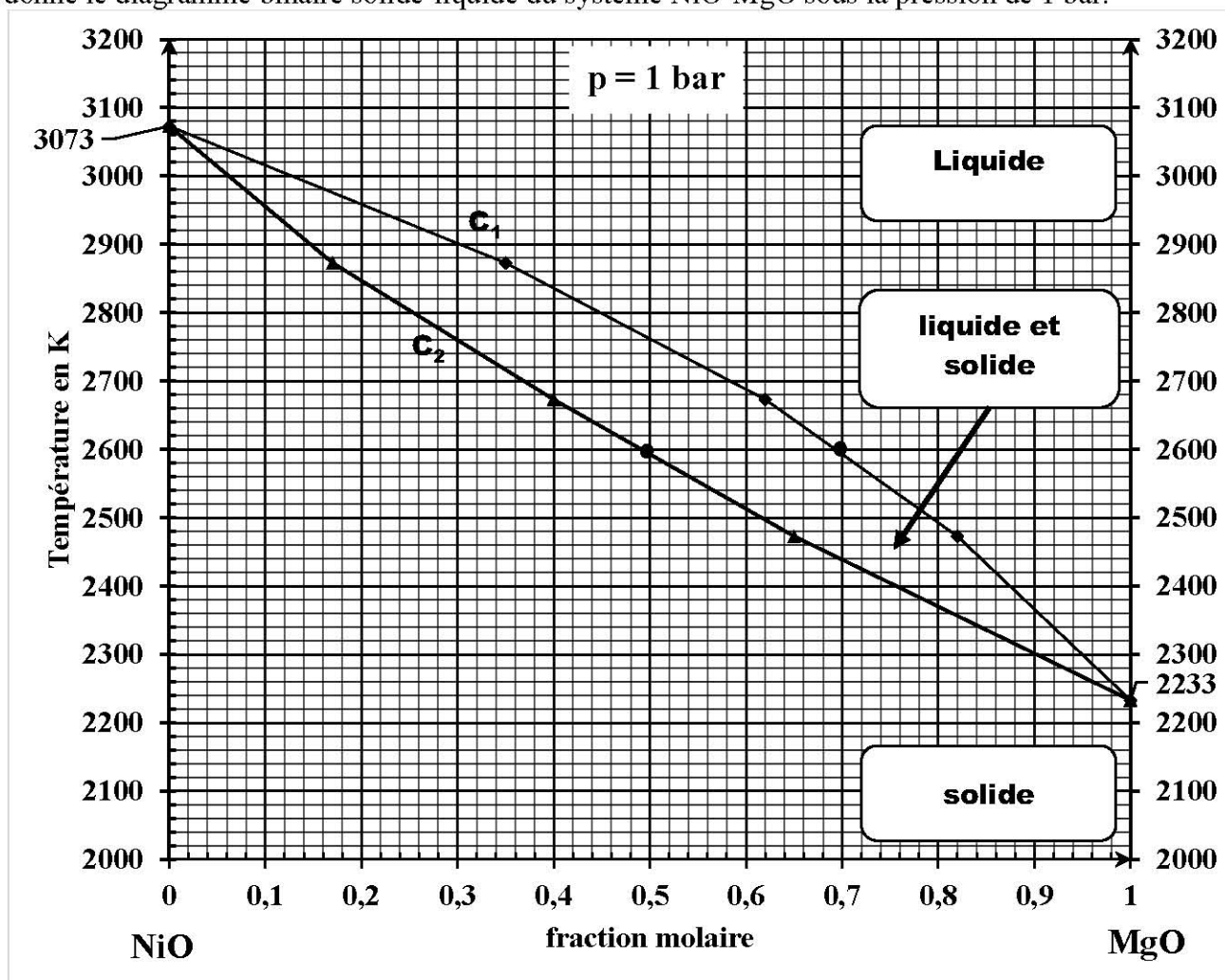
$$\Delta_{at} H^\ominus (\text{F}, g) = \frac{1}{2} \times [\Delta_f H^\ominus (\text{MgF}_2, sd) - \Delta_{sub} H^\ominus (\text{Mg}, sd) - E_{i,1} (\text{Mg}, g) - E_{i,2} (\text{Mg}, g) - \Delta_{dis} H^\ominus (\text{F}_2, g) + \Delta_{ret} H^\ominus (\text{MgF}_2, sd)]$$

Application numérique :

$$\Delta_{at} H^\ominus (\text{F}, g) = \frac{1}{2} \times [-1124,2 - 150 - 737 - 1446 - 159 + 2962] = -327,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Problème : Diagramme de phase solide-liquide

On donne le diagramme binaire solide-liquide du système NiO-MgO sous la pression de 1 bar.



1) Indiquer sur le diagramme ci-dessus, la nature des phases présentes dans tous les domaines.

Voir diagramme

2) Nommer les deux courbes (C₁) et (C₂).

Courbe C₁ : liquidus

Courbe C₂ : solidus

3) Donner la valeur de température de fusion standard de chacun des oxydes : NiO et MgO.

$$T_{fus}^{\ominus}(\text{NiO}, sd) = 3073 \text{ K}$$

$$T_{fus}^{\ominus}(\text{MgO}, sd) = 2233 \text{ K}$$

4) Si on considère que les différents mélanges binaires NiO-MgO en phase liquide sont des mélanges idéaux et on note $x_{\text{MgO}}^{\text{liq}}$ la fraction molaire de l'oxyde de magnésium en phase liquide, donner l'expression du potentiel chimique $\mu_{\text{MgO}}^{\text{liq}}$ de MgO en phase liquide dans la solution en fonction de $x_{\text{MgO}}^{\text{liq}}$, T et $\mu_{\text{MgO}}^{*,\text{liq}}$.

$$\mu_{\text{MgO}}^{\text{liq}} = \mu_{\text{MgO}}^{\ominus,\text{liq}}(T) + V_{m,\text{MgO}}^{\text{liq}} \times (p - p^{\ominus}) + R \times T \times \ln(x_{\text{MgO}}^{\text{liq}})$$

$$\mu_{\text{MgO}}^{\text{liq}} = \mu_{\text{MgO}}^{*,\text{liq}}(T, p) + R \times T \times \ln(x_{\text{MgO}}^{\text{liq}})$$

5) Un mélange liquide de MgO et de NiO commence à se solidifier à 2760 K. Déduire du diagramme :

5-a) La composition du mélange et celle des premiers cristaux qui apparaissent.

La composition du mélange : $x_{MgO}^{liq} = 0,5$

La composition des premiers cristaux : $x_{MgO}^{sd} = 0,3$

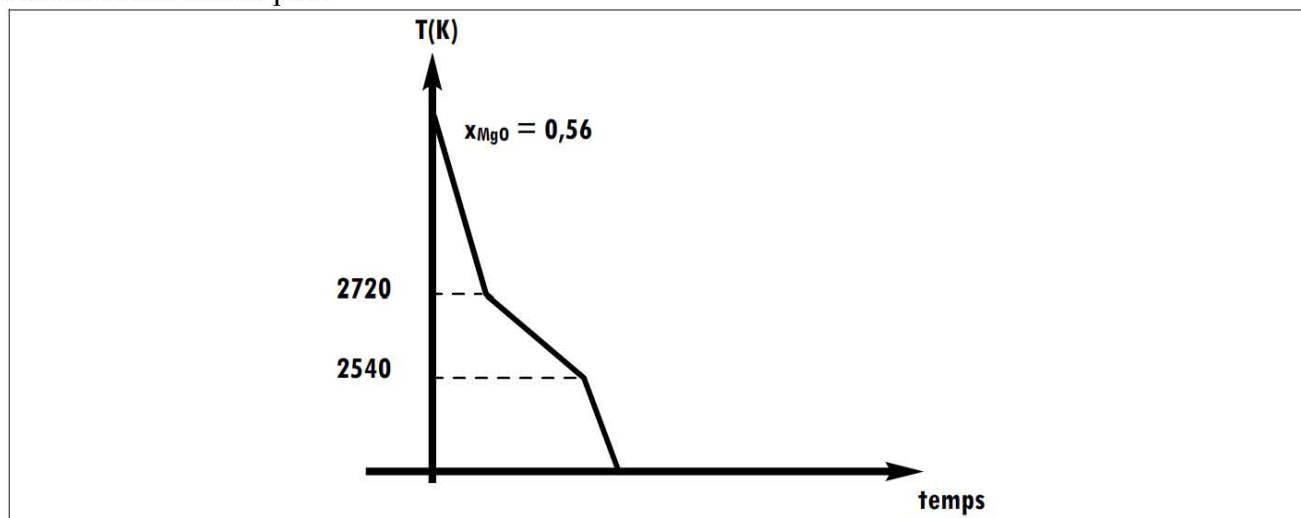
5-b) La température de solidification finissante et la composition des dernières gouttes du liquide qui disparaissent.

La température de solidification finissante : 2600 K

La composition des dernières gouttes du liquide : $x_{MgO}^{liq} = 0,7$

6) On refroidit 5 moles d'un mélange liquide contenant 56% molaire de MgO de 2900 K jusqu'à 2400 K.

6-a) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement. Préciser les températures des accidents thermiques.



6-b) Déterminer la nature et les quantités de matière des phases présentes à 2600 K.

À 2600K, les phases présentes sont : liquide et solide.

Dans ce domaine biphasique, nous appliquons la règle des segments inverses

$$\begin{cases} \frac{n^{sd}}{n^{liq}} = \frac{0,7 - 0,56}{0,56 - 0,5} = 2,33 \\ n^{sd} + n^{liq} = 5 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n^{sd} = 3,5 \text{ mol}$$

$$n^{liq} = 1,5 \text{ mol}$$

6-c) Déduire les quantités de matière de MgO présentes respectivement dans la phase solide et dans la phase liquide.

La quantité de matière de MgO dans la phase solide :

$$x_{MgO}^{sd} = \frac{n_{MgO}^{sd}}{n^{sd}} = 0,7 \Rightarrow$$

$$n_{MgO}^{sd} = 0,7 \times n^{sd} = 0,7 \times 3,5 = 2,45 \text{ mol}$$

La quantité de matière de MgO dans la phase liquide :

$$x_{MgO}^{liq} = \frac{n_{MgO}^{liq}}{n^{liq}} = 0,5 \Rightarrow$$

$$n_{MgO}^{liq} = 0,5 \times n^{liq} = 0,5 \times 1,5 = 0,75 \text{ mol}$$

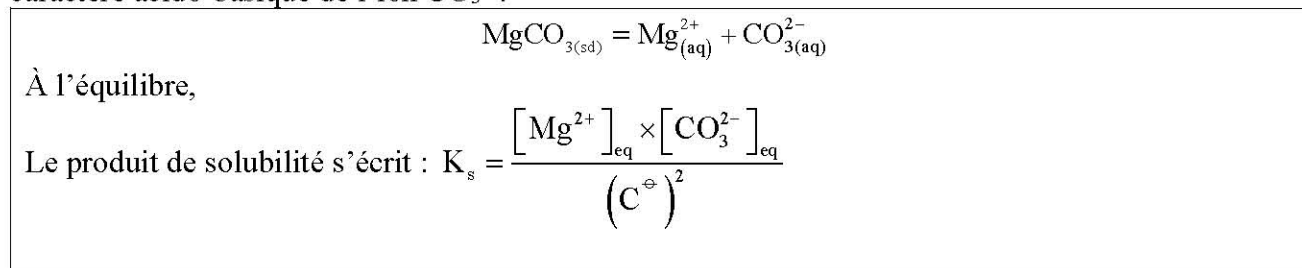
Problème : équilibres chimiques

1) Compléter le tableau suivant :

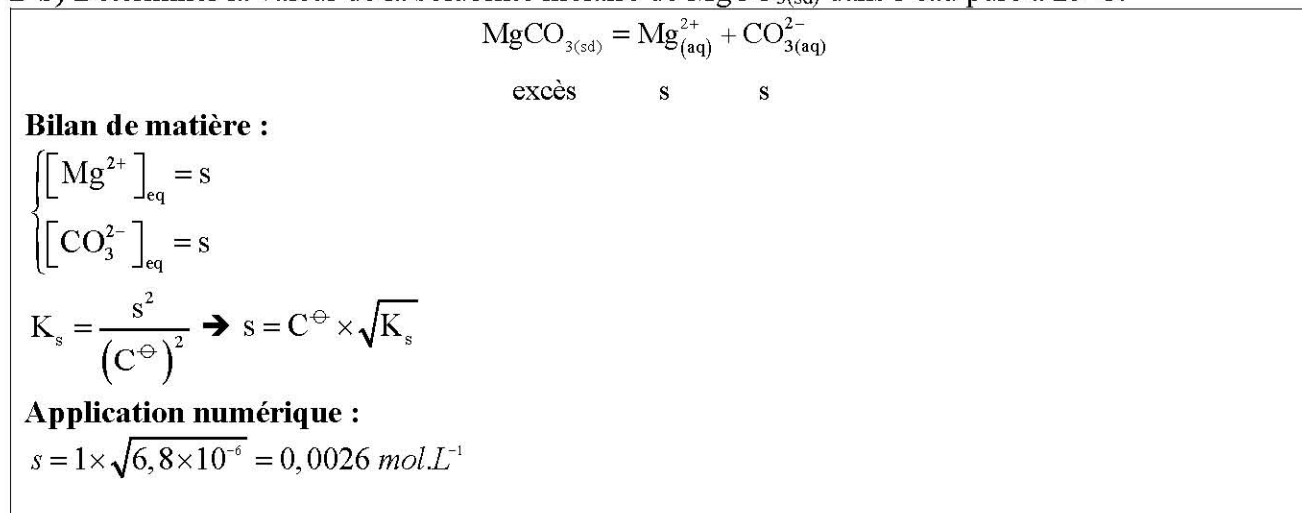
Équation bilan de la réaction	Type de réaction	Constante d'équilibre associée
$\nu_A A_{(aq)} + \nu_B B_{(aq)} = \nu_C C_{(aq)} + \nu_D D_{(aq)}$	Réaction chimique quelconque	$K = \frac{([C]/C^\ominus)^{\nu_C} \times ([D]/C^\ominus)^{\nu_D}}{([A]/C^\ominus)^{\nu_A} \times ([B]/C^\ominus)^{\nu_B}}$
$H_2O = H_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^-$	Autoprotolyse de l'eau Dissociation de l'eau	$K_e = \frac{[H^+]}{C^\ominus} \times \left(\frac{[HO^-]}{C^\ominus} \right)$
$H_4Y_{(aq)} = H_{(aq)}^+ + H_3Y_{(aq)}^-$	Acido-basique Échange d'un seul proton.	$K_a = \frac{[H_3Y^-] \times [H^+]}{[H_4Y] \times C^\ominus}$
$H_4Y_{(aq)} = 4H_{(aq)}^+ + Y_{(aq)}^{4-}$	Acido-basique Échange de quatre protons	$K = \frac{[Y^{4-}] \times [H^+]^4}{[H_4Y] \times (C^\ominus)^4}$
$Mg_{(aq)}^{2+} + 2HO_{(aq)}^- = Mg(OH)_{2(s)}$	Précipitation	$K = \frac{1}{K_s} = \frac{(C^\ominus)^3}{[Mg^{2+}] \times [HO^-]^2}$
$Mg_{(aq)}^{2+} + 6H_2O_{(liq)} = [Mg(H_2O)_6]_{(aq)}^{2+}$	Réaction globale d'association d'un complexe	$\beta_6 = \frac{[Mg(H_2O)_6]^{2+}}{[Mg^{2+}]}$

2) Le carbonate de magnésium $MgCO_{3(s)}$ (connu sous le nom de magnésite) ainsi que le carbonate de calcium $CaCO_{3(s)}$ (connu sous le nom de calcite) sont deux composés minéraux représentant la source la plus importante de l'obtention respectivement du magnésium ainsi que du calcium.

2-a) Écrire l'expression du produit de solubilité de la magnésite dans l'eau pure en négligeant le caractère acido-basique de l'ion CO_3^{2-} .



2-b) Déterminer la valeur de la solubilité molaire de $MgCO_{3(s)}$ dans l'eau pure à 25°C.



3) On considère, à 25°C, un litre d'une solution aqueuse contenant initialement du chlorure de magnésium MgCl_2 à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et du chlorure de calcium CaCl_2 à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On y ajoute une faible quantité d'une solution contenant des ions carbonate à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On suppose que le volume de la solution reste inchangé.

Indiquer s'il y aura dépôt de précipité(s). Si oui lequel (lesquels) ?

$$Q = \frac{[\text{M}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{(\text{C}^\ominus)^2} = 10^{-6} \text{ avec } \text{M}^{2+} : \text{Mg}^{2+} \text{ ou } \text{Ca}^{2+}$$

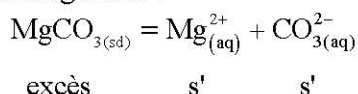
- Pour MgCO_3 : $Q < K_s = 6,8 \times 10^{-6}$ pas de précipitation
- Pour CaCO_3 : $Q > K_s = 4,5 \times 10^{-9}$ précipitation

Il y aura précipitation de $\text{CaCO}_3(\text{sd})$.

4) Sous l'effet du pH de la solution, la solubilité de la magnésite peut varier. En effet l'ion carbonate CO_3^{2-} est une entité à caractère basique issue du diacide faible H_2CO_3 (acide carbonique).

4-a) Déterminer la solubilité (en mol.L^{-1}) de la magnésite MgCO_3 dans une solution à pH = 6.

Soit « s' » la nouvelle solubilité de la magnésite :



$$\text{À l'équilibre : } K_s = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{eq}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{(\text{C}^\ominus)^2} = (s')^2$$

Bilan de la matière :

$$\left\{ \begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}]_{\text{eq}} &= s' \quad (1) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{total}} &= s' = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} + [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} \quad (2) \end{aligned} \right.$$

Pour pH = 6, l'espèce prédominante est H_2CO_3 :

$$\left\{ \begin{aligned} [\text{Mg}^{2+}]_{\text{eq}} &= s' \quad (1) \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} s' &\approx [\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} \quad (2) \end{aligned} \right.$$

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} \times \text{C}^\ominus} \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} \times \text{C}^\ominus}$$

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} \times (\text{C}^\ominus)^2}$$

$$\text{De l'équation (2)} \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{K_{a_1} \times K_{a_2} \times (\text{C}^\ominus)^2 \times s'}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}$$

$$K_s = \frac{[\text{Mg}^{2+}]_{\text{eq}}}{(\text{C}^\ominus)^2} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = \frac{s'}{(\text{C}^\ominus)^2} \times \frac{K_{a_1} \times K_{a_2} \times (\text{C}^\ominus)^2 \times s'}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}$$

$$K_s = \frac{(s')^2 \times K_{a_1} \times K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}$$

Il vient alors,

$$s' = \sqrt{\frac{K_s \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{K_{a_1} \times K_{a_2}}} = \sqrt{\frac{K_s \times 10^{-2\text{pH}}}{K_{a_1} \times K_{a_2}}}$$

Application numérique :

$$s' = \sqrt{6,8 \times 10^{-6} \times \left(\frac{10^{-12}}{10^{-6,37} \times 10^{-10,32}} \right)} = 0,577 \text{ mol.L}^{-1}$$

4-b) Commenter le résultat obtenu.

Sel ionique ayant un anion à caractère basique, sa solubilité augmente lorsque le pH devient de plus en plus acide.

5) En milieu aqueux, le magnésium peut former le complexe $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

5-a) Donner le nom systématique de ce complexe.

Ion hexaaquamagnésium (II)

Ou bien

Ion hexaaquamagnésium (2+)

5-b) Ce complexe présente, entre autres, certaines propriétés acido-basiques. En effet, il peut être considéré comme un monoacide faible.

Écrire la réaction d'ionisation de ce complexe en solution aqueuse.



5-c) Donner le nom systématique de sa base conjuguée.

Ion pentaquahydroxomagnésium (II)

Ou bien

Ion pentaquahydroxomagnésium (+)

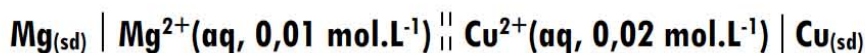
5-d) Écrire l'expression de la constante d'acidité du couple acide-base formé.

À l'équilibre,

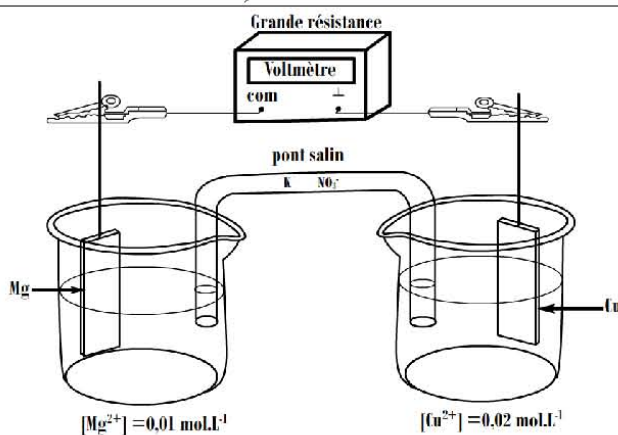
$$K_a = \frac{[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]_{\text{eq}}^+ \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_{\text{eq}}^{2+} \times C^{\ominus}}$$

Problème : pile

Soit la cellule électrochimique schématisée par la chaîne suivante :

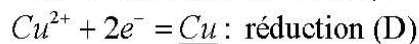


1) Schématiser avec toutes les indications utiles, la cellule électrochimique permettant de déterminer le potentiel de cette cellule (la force électromotrice).

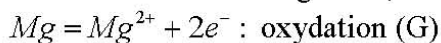


Le voltmètre à haute résistance empêche tout flux d'électrons important, et le potentiel de la cellule en circuit ouvert est mesuré.

2) Écrire pour chacun des deux demi-cellules, les équations des demi-réactions qui ont tendance à se produire. Pour la demi-cellule à droite, c'est la réduction qui a tendance à se produire.



Pour la demi-cellule à gauche, c'est l'oxydation qui a tendance à se produire.



3) Écrire l'équation-bilan (1) de la réaction d'oxydoréduction qui a tendance à se dérouler si la pile débite du courant.

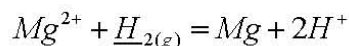
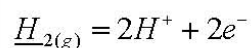
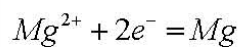


4) Donner l'expression puis calculer :

4-a) la force électromotrice de cette pile.

$$\text{Potentiel de la cellule : } E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg})$$

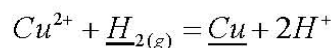
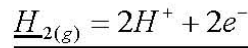
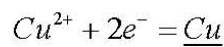
Potentiel d'électrode à gauche :



$$E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = E^\ominus(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([\text{Mg}^{2+}])$$

$$= -2,372 + 0,03 \times \log_{10}(10^{-2}) = -2,432 \text{ V / ESH}$$

Potentiel d'électrode à droite :



$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + 0,03 \times \log_{10}([\text{Cu}^{2+}])$$

$$= 0,337 + 0,03 \times \log_{10}(2 \times 10^{-2}) = 0,277 \text{ V / ESH}$$

Application numérique :

$$E = 0,277 + 2,432 = 2,709 \text{ V}$$

4-b) L'enthalpie libre associée à la réaction de cette cellule. Conclure.

$$\underline{Mg} + Cu^{2+} = Mg^{2+} + \underline{Cu} \quad \Delta_r G = -n \times F \times E = -2 \times 96485 \times 2,709 = -5,23 \times 10^5 J.mol^{-1} < 0$$

La réaction (1) est possible spontanément dans le sens direct.

5) Que peut-on dire des concentrations des ions Cu^{2+} , Mg^{2+} et de la force électromotrice lorsque la pile débite du courant ?

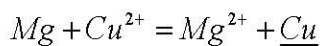
La réaction d'équation bilan (1) se produit spontanément. $\underline{Mg} + Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + \underline{Cu}$

- La concentration en $[Mg^{2+}]$ augmente.
- La concentration en $[Cu^{2+}]$ diminue.
- La force électromotrice E diminue.

La cellule se décharge avec le temps jusqu'à ce que l'équilibre soit finalement atteint.

6) Calculer les concentrations atteintes par Mg^{2+} et Cu^{2+} lorsque la cellule ne débite plus de courant électrique.

La cellule ne peut plus débiter de courant électrique lorsque son contenu a atteint l'équilibre dynamique alors $Q = K_T^\ominus$ ($E=0$)



$$E.I. \quad \quad \quad 0,02 \quad \quad 0,01$$

$$E.F. \quad \quad \quad 0,02-c \quad \quad 0,01+c$$

$$\text{À l'équilibre, } K_T^\ominus = \frac{[Mg^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}} = \frac{(0,01+c)}{(0,02-c)}$$

En plus,

$$K_T^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{R \times T}\right) = \exp\left(+\frac{n \times F \times E^\ominus}{R \times T}\right) = \exp\left(+\frac{n \times F \times (E^\ominus(Cu^{2+}/Cu) - E^\ominus(Mg^{2+}/Mg))}{R \times T}\right)$$

Application numérique :

$$K_T^\ominus = \exp\left(\frac{2 \times 96485 \times (0,337 + 2,372)}{8,314 \times 298}\right) = \exp\left(\frac{522,76 \times 10^3}{2477,572}\right) = 4,31 \times 10^{91}$$

$$K_T^\ominus = \frac{(0,01+c)}{(0,02-c)} = 4,31 \times 10^{91}$$

La valeur de la constante d'équilibre est grand $\rightarrow$ il ne restera presque plus de Cu^{2+} .

Effectuant le calcul approché en supposant $[Cu^{2+}] \approx 0$

$$[Cu^{2+}]_{eq} = 0,02-c \approx 0 \Rightarrow c = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Mg^{2+}]_{eq} = 0,01+c \approx 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Cu^{2+}]_{eq} = \frac{[Mg^{2+}]_{eq}}{K_T^\ominus} = \frac{0,03}{4,31 \times 10^{91}} = 6,97 \times 10^{-94} \text{ mol.L}^{-1}$$

7) Dédurre la valeur atteint par les potentiels de chacune des électrodes.

$$\text{À l'équilibre : } \Delta_r G = -2 \times F \times E = 0$$

$$E = E(Cu^{2+}/Cu) - E(Mg^{2+}/Mg) = 0 \rightarrow E(Cu^{2+}/Cu) = E(Mg^{2+}/Mg)$$

$$E(Mg^{2+}/Mg)_{eq} = -2,372 + 0,03 \times \log_{10}(3 \times 10^{-2}) = -2,42 \text{ V}$$

$$E(Cu^{2+}/Cu)_{eq} = 0,337 + 0,03 \times \log_{10}(6,97 \times 10^{-94}) = -2,42 \text{ V}$$

Fin de l'épreuve

Page vide

Question 6)

2^{ème} méthode :

À l'équilibre

$$E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}([Cu^{2+}]_{eq}) = E^{\ominus}(Mg^{2+}/Mg) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}([Mg^{2+}]_{eq})$$

$$\log_{10}\left(\frac{[Mg^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}}\right) = \frac{E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) - E^{\ominus}(Mg^{2+}/Mg)}{0,0295} = \frac{2,709}{0,0295} = 91,83$$

$$K_T^{\ominus} = \frac{[Mg^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}} = \frac{(0,01+c)}{(0,02-c)} = 6,77 \times 10^{91} \neq 4,31 \times 10^{91}$$

La valeur de la constante d'équilibre est grand $\rightarrow$ il ne restera presque plus de Cu^{2+} .

Effectuant le calcul approché en supposant $[Cu^{2+}] \approx 0$

$$[Cu^{2+}]_{eq} = 0,02 - c \approx 0 \Rightarrow c = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Mg^{2+}]_{eq} = 0,01 + c \approx 0,03 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Cu^{2+}]_{eq} = \frac{[Mg^{2+}]_{eq}}{K_T^{\ominus}} = \frac{0,03}{6,77 \times 10^{91}} = 4,43 \times 10^{-94} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}(4,43 \times 10^{-94}) = -2,42V / ESH$$

$$E^{\ominus}(Mg^{2+}/Mg) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}(0,03) = -2,42V / ESH$$

3^{ème} méthode

À l'équilibre

$$E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}([Cu^{2+}]_{eq}) = E^{\ominus}(Mg^{2+}/Mg) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}(0,03)$$

$$\log_{10}([Cu^{2+}]_{eq}) = \frac{E^{\ominus}(Mg^{2+}/Mg) - E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}(0,03)}{\frac{0,059}{2}}$$

$$\log_{10}([Cu^{2+}]_{eq}) = \frac{-2,372 - 0,337 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10}(0,03)}{\frac{0,059}{2}} = -93,35$$

$$[Cu^{2+}]_{eq} = 10^{-93,35} = 4,43 \times 10^{-94} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow K_T^{\ominus} = \frac{[Mg^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}} = \frac{0,03}{4,43 \times 10^{-94}} = 6,77 \times 10^{91} \neq 4,31 \times 10^{91}$$

Page vide

$$E^{\ominus} (Cu^{2+}/Cu) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} (4,43 \times 10^{-94}) = -2,42V / ESH$$

$$E^{\ominus} (Mg^{2+}/Mg) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} (0,03) = -2,42V / ESH$$

4^{ème} méthode

À l'équilibre

$$E^{\ominus} (Cu^{2+}/Cu) + 0,03 \times \log_{10} ([Cu^{2+}]_{eq}) = E^{\ominus} (Mg^{2+}/Mg) + 0,03 \times \log_{10} (0,03)$$

$$\log_{10} ([Cu^{2+}]_{eq}) = \frac{E^{\ominus} (Mg^{2+}/Mg) - E^{\ominus} (Cu^{2+}/Cu) + 0,03 \times \log_{10} (0,03)}{0,03}$$

$$\log_{10} ([Cu^{2+}]_{eq}) = \frac{-2,372 - 0,337 + 0,03 \times \log_{10} (0,03)}{0,03} = -91,83$$

$$[Cu^{2+}]_{eq} = 10^{-91,83} = 1,50 \times 10^{-92} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow K_T^{\ominus} = \frac{[Mg^{2+}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq}} = \frac{0,03}{1,50 \times 10^{-92}} = 2 \times 10^{90} \neq 4,31 \times 10^{91}$$

$$E^{\ominus} (Cu^{2+}/Cu) + 0,03 \times \log_{10} (1,50 \times 10^{-92}) = -2,42V / ESH$$

$$E^{\ominus} (Mg^{2+}/Mg) + 0,03 \times \log_{10} (0,03) = -2,42V / ESH$$