

**AVIS IMPORTANT AUX ETUDIANTS**

1. Chacune des feuilles de votre copie doit comporter une étiquette code à barres placée à l'endroit indiqué «coller ici votre code à barres»
2. Une copie d'examen comporte une seule «feuille principale» et des «feuilles suites» Sur chacune de vos feuilles, le code à barres est obligatoire
3. Cette feuille d'examen est strictement personnelle Elle ne doit comporter aucun signe distinctif Elle doit être écrite en noir et/ou bleu
4. Le non respect de l'une de ces exigences peut faire attribuer la note ZERO à l'épreuve

**NOTE**

--

Coller ici votre code à barres

00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

00	25	50	75

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 ?

--

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.



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		
②		
③		
④		
⑤		
⑥		
⑦		
⑧		
⑨		

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

--	--

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

--	--	--

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 ?

--

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.

--

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.

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	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	Cr^{3+}	Cr^{2+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	CrO_4^{2-}
n.o (Cr)						
Domaine						

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

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

**SUITE**

Coller ici votre
code à barre

(b) Cr^{2+}/Cr , noté E_b^θ

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 $Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}$.



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 et la concentration en H_2O_2 respectivement égales à 1 atm et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1 - b. Tracer, sur le diagramme E-pH du chrome, ces deux frontières entre $pH = 0$ et $pH = 10$. Indexer le diagramme obtenu.

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

2 - b. Etablir 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.

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

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. Légender chaque courbe.

**SUITE**

Coller ici votre
code à barre

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

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



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.

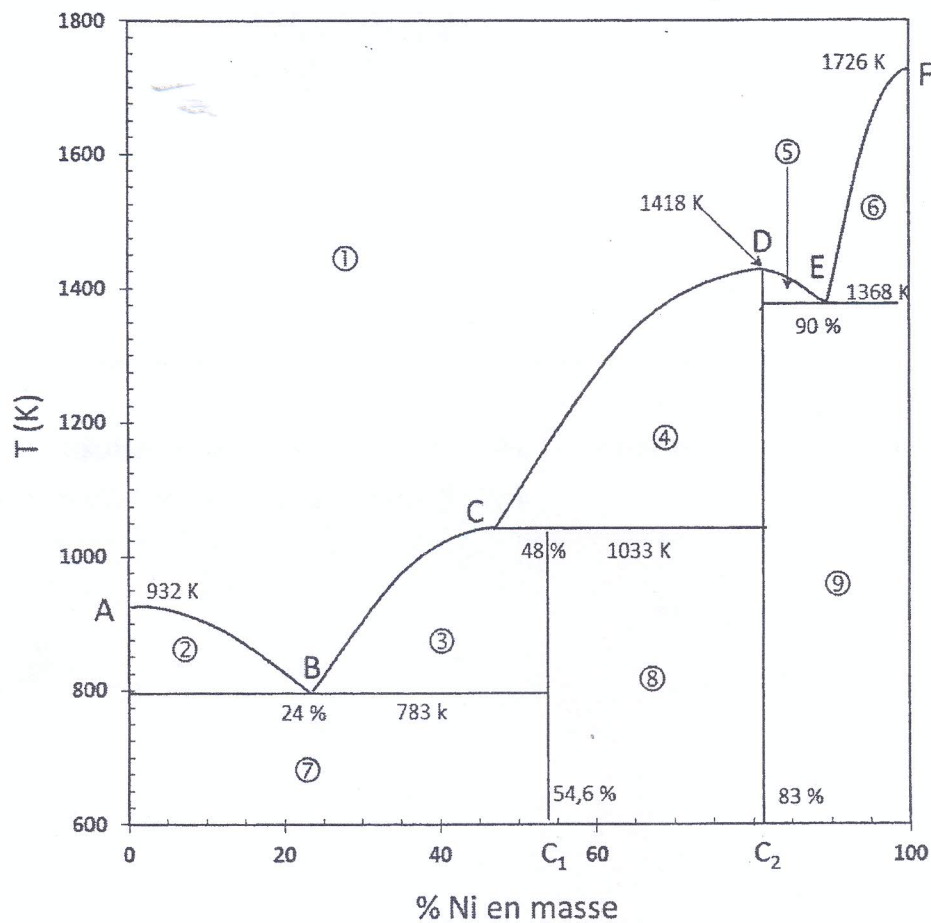


Figure 1

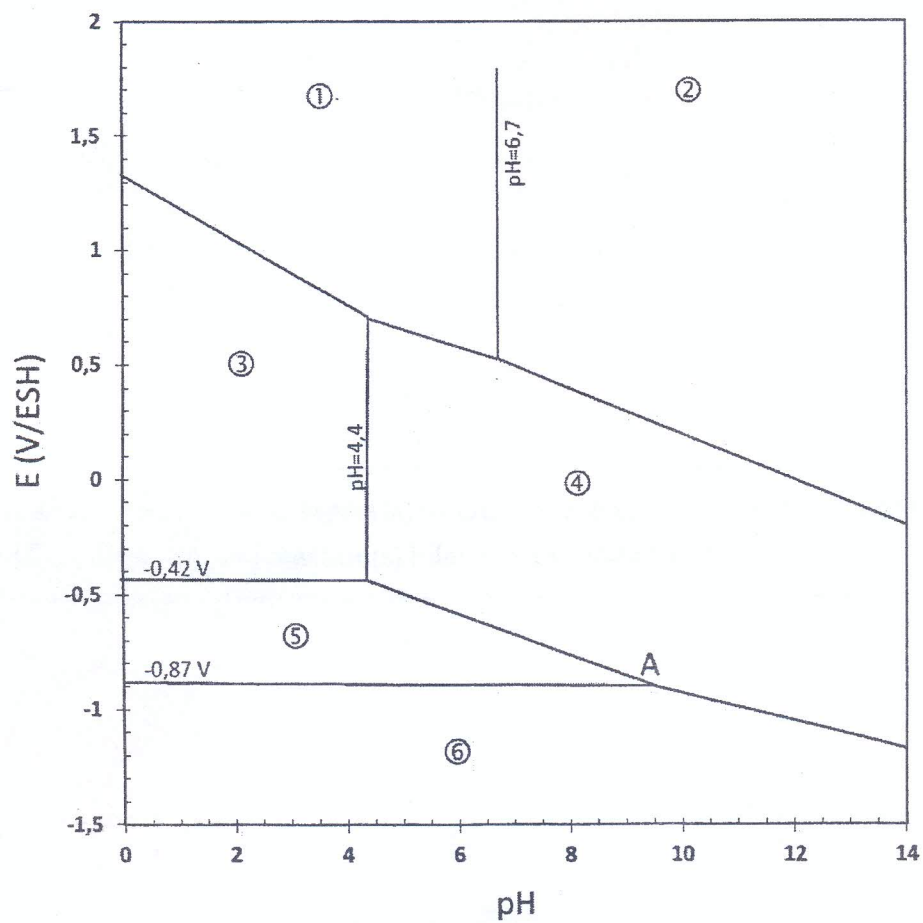


Figure 2

Fin de l'épreuve