

NOM :

GROUPE :

PRENOM :

C.I.N. :



IPEIS
A.U. : 2021-2022
Section : MP2-PT2-PC2
Date : 10/05/2022
Durée : 2H



DEVOIR DE SYNTHÈSE DE CHIMIE

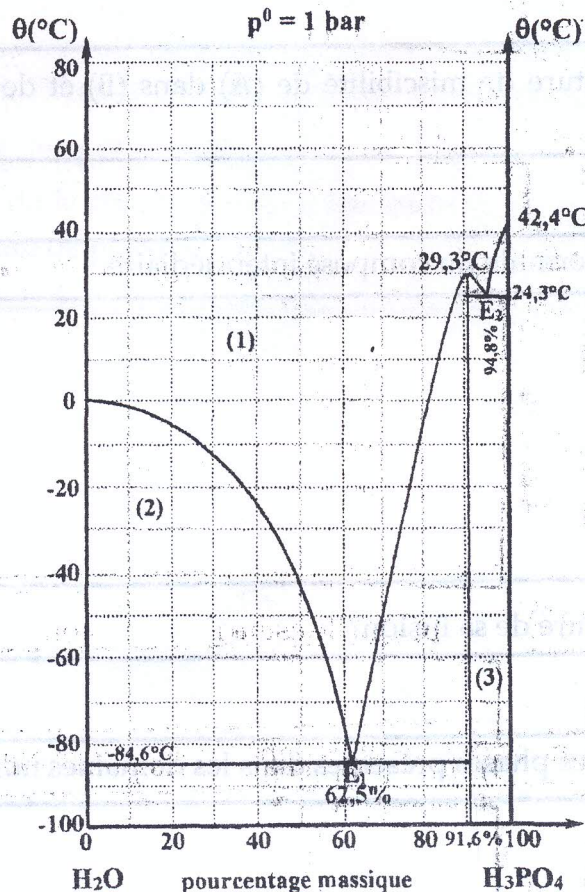
2^{ème} SEMESTRE

EXERCICE 1

Diagramme binaire eau (noté (A)) - acide phosphorique (noté (B))

Soit le diagramme isobare solide-liquide du système eau-acide phosphorique.

La composition est exprimée en pourcentage massique % $W(H_3PO_4) = \%W_B$.



- 1) a) Préciser pour chacun de ces deux espèces (H_2O et H_3PO_4), la représentation de Lewis, type VSEPR, la Figure de répulsion et la polarité.

- b) En déduire la nature de miscibilité entre (A) et (B) à l'état liquide.

- 2) Déterminer la nature de miscibilité de (A) dans (B) et de (B) dans (A) à l'état solide.

- 3) a) Déterminer la formule du composé intermédiaire.

- b) Quelle est la nature de sa fusion?

- 4) Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines numérotés de (1) à (3).

- 5) a) Préciser les températures et les domaines de composition des mélanges pour lesquels on a le maximum des phases en équilibre.

- b) Donner la nature de ces équilibres et les équations correspondantes.

- 6) Un mélange formé de 0,030 mole d'eau et de 0,0129 mole d'acide phosphorique est refroidi lentement de 20°C jusqu'à (-90°C) .

- a) Représenter l'allure de la courbe de refroidissement de ce mélange et indiquer les températures de rupture de pente.

b) Déterminer la composition et la masse de chacune des phases en équilibre à $(-84,6 + \varepsilon)^\circ\text{C}$ avec ε très faible.

c) Déterminer la masse minimale de H_3PO_4 qu'il faut ajouter au mélange initiale, pour n'observer qu'une seule phase solide à 20°C .

d) Représenter sur le diagramme, le trajet suivi par les points représentatifs de la phase liquide au cours du refroidissement.

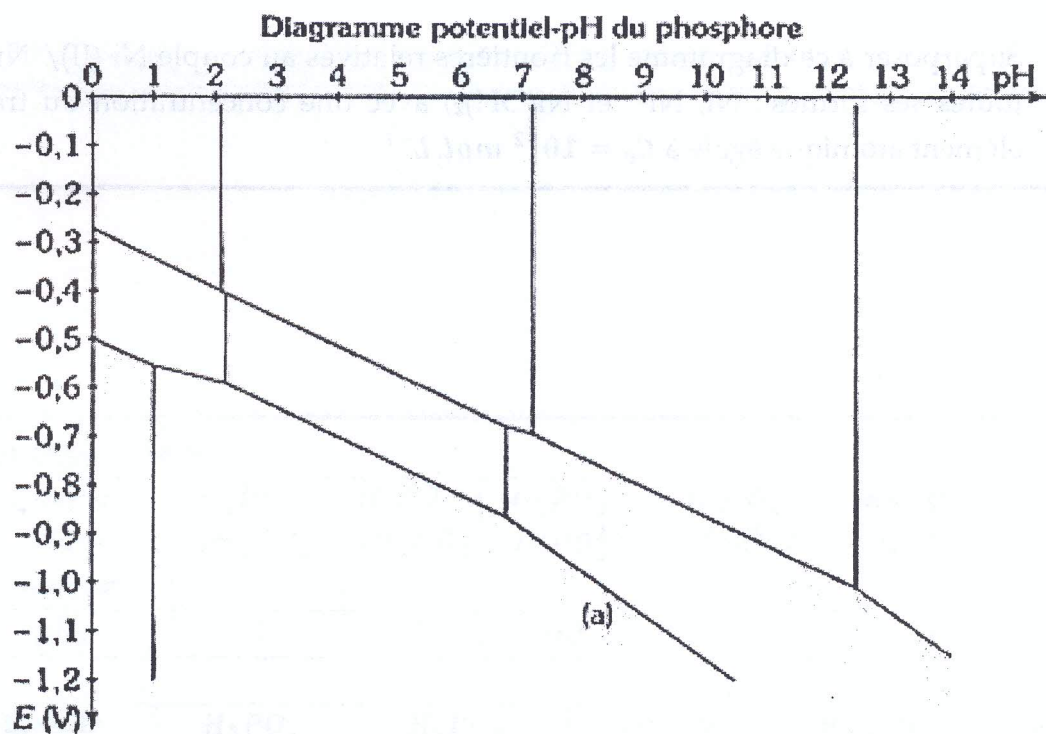
Données : Masse molaire (g.mol^{-1}): $M(\text{P}) = 30,97$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{H}) = 1$.

Numéro atomique : ${}_1\text{H}$, ${}_8\text{O}$ et ${}_{15}\text{P}$.

EXERCICE 2

Partie A

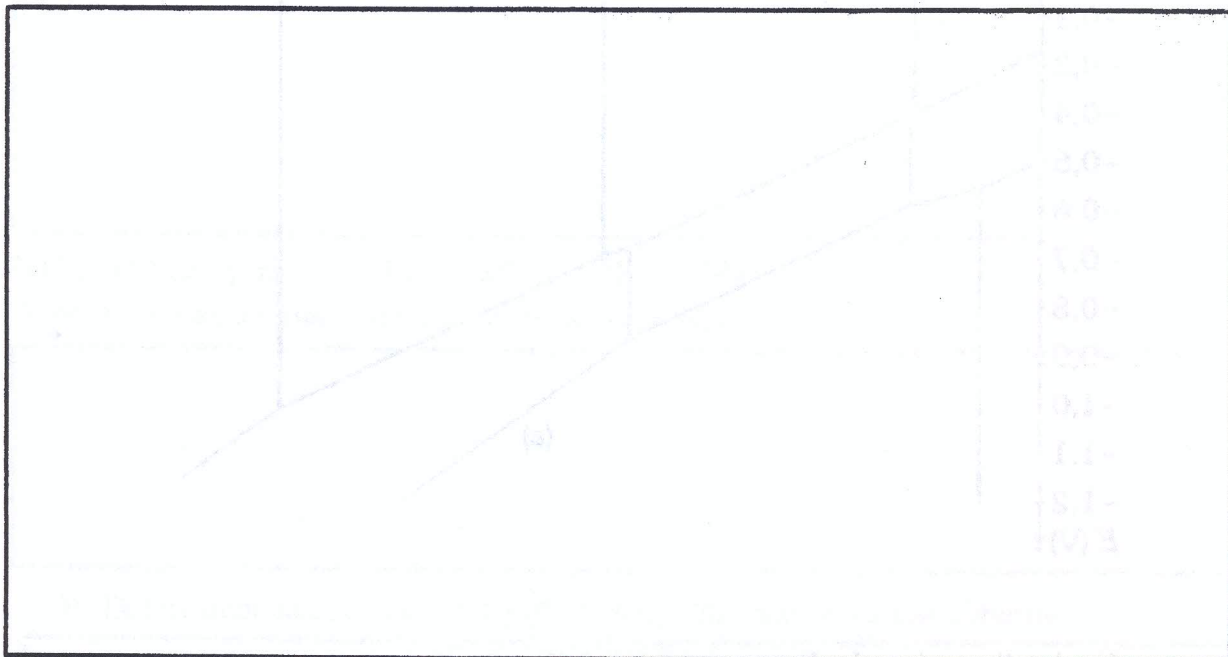
On donne, sur la figure ci-dessous, le diagramme E-pH du phosphore, établi pour les espèces acido-basiques relatives aux acides hypophosphoreux H_3PO_2 , phosphoreux H_3PO_3 et phosphorique H_3PO_4 , pour une concentration du tracé en élément atomique égale à $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. A la frontière entre deux espèces dissoutes, on prendra comme convention l'égalité des concentrations des deux espèces. Les espèces du phosphore sont : H_3PO_4 ; H_3PO_3 ; H_3PO_2 ; H_2PO_4^- ; H_2PO_3^- ; H_2PO_2^- ; HPO_4^{2-} ; HPO_3^{2-} ; PO_4^{3-} .



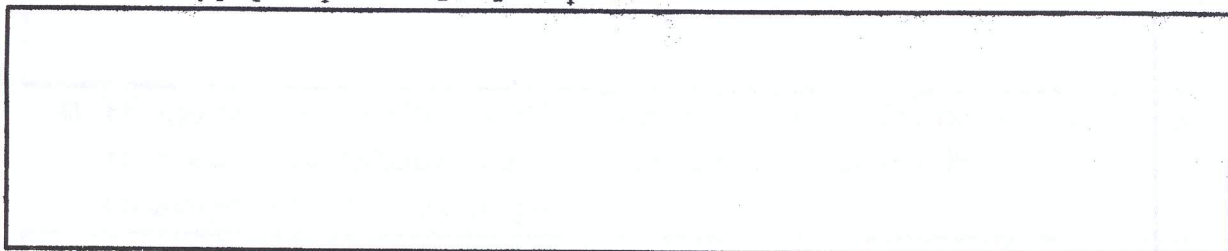
- 1) Attribuer (*sur le diagramme*) les différents domaines de stabilité aux espèces correspondantes, en justifiant votre réponse.

- 2) Calculer la pente du segment désigné par (a) sur le diagramme.

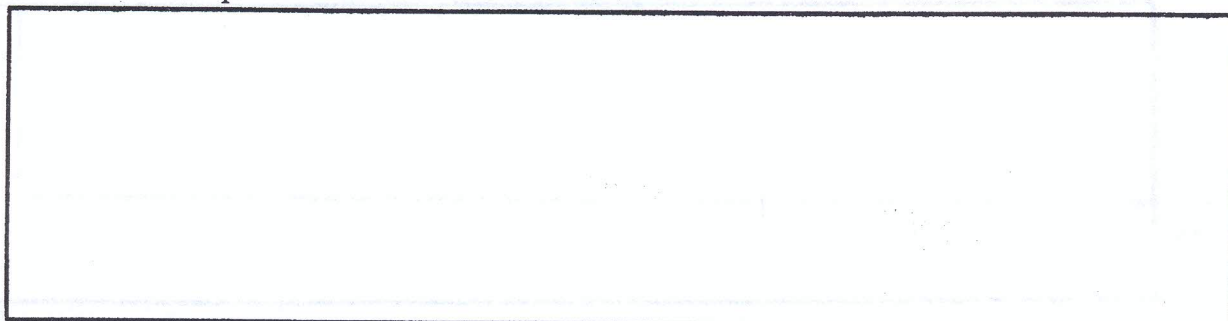
- 3) Superposer à ce diagramme les frontières relatives au couple Ni (II)/ Ni (sous toutes ses formes : Ni, Ni²⁺ et Ni(OH)₂) avec une concentration du tracé en élément atomique égale à $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



- 4) En déduire le domaine de pH pour lequel la réduction des ions Ni²⁺ par les ions hypophosphites H₂PO₂⁻ est possible.



- 5) Quels devraient être les produits formés par la réaction précédente ? Ecrire la ou les équations des réactions attendues.



6) Calculer sa constante d'équilibre. Que peut-on conclure.

Données à 298 K :

Couple acido- basique	H_3PO_2 / $H_2PO_2^-$	H_3PO_3 / $H_2PO_3^-$	$H_2PO_3^-$ / HPO_3^{2-}	H_3PO_4 / $H_2PO_4^-$	$H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-}	HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}
pK _a	1	2,2	6,7	2,1	7,2	12,4

Couple rédox	H_3PO_3 / H_3PO_2	H_3PO_4 / H_3PO_3	Ni^{2+}/Ni	H_2O/H_2	O_2/H_2O
E^0 (V)	-0,5	-0,28	-0,25	0	1,23

Produit de solubilité de $Ni(OH)_2$: $pK_s = 13,8$.

Partie B

Données : $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13 \text{ V}$; $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,25 \text{ V}$.

$\eta_{0,c} \text{ Ni } (H^+/H_2) = -0,33 \text{ V}$; $\eta_{0,c} \text{ Pt } (H^+/H_2) = -0,01 \text{ V}$

- 1) Le nickel ne se corrode pas en solution acide (pH=2). Proposer une interprétation à cette observation à l'aide des courbes $i=f(E)$.

- 2) Si on touche la lame de nickel avec un fil de platine, le dégagement gazeux est observé. Pourquoi ?

- 3) On bâtit une pile : $(-) \text{Ni} / \text{NiSO}_4 // \text{PbSO}_4 / \text{Pb} (+)$
Donner l'équation bilan de fonctionnement de cette pile.

- 3) Déterminer sa constante d'équilibre et commenter la valeur obtenue.

- 4) En utilisant les courbes ($i=f(E)$), déterminer les points de fonctionnement anodique et cathodique pour une intensité de courant i . Préciser la tension réellement utilisable de cette pile.