

## Révisions 5 : chimie inorganique mixte

### Ex 1 2023 : Merci à M. MIKIKIAN (PC\*)

On considère le cristal de  $\text{CuBr}$  où les  $\text{Br}^-$  sont placés aux nœuds d'un réseau CFC et les  $\text{Cu}^+$  sur la moitié des sites tétraédriques.

Données :  $d=4.71$  ;  $M(\text{CuBr})=143.5 \text{ g/mol}$  ;  $\mu=1.46\text{D}$  ;  $1\text{D} = 3.34 \times 10^{-30} \text{ C m}$  ;  $N_A=6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $e= 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

- Calculer la longueur de liaison  $\text{CuBr}$
- En déduire le pourcentage ionique de la liaison

On considère la réaction suivante :  $2 \text{CuBr}_2(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CuBr}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{g})$

Données :

$P_1 = 6.71 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$  à  $T_1=450\text{K}$  et  $P_2 = 6.71 \cdot 10^{-1} \text{ bar}$  à  $T_2 = 550\text{K}$

$R = 8,314 \text{ J. K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

- En déduire  $\Delta_r G^\circ$  à  $T_1$  et  $T_2$  puis  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$ .
- On place 0.5 mol de  $\text{CuBr}_2(\text{s})$  dans une enceinte de volume  $V=10.0 \text{ L}$  à 550K, donner la composition à l'équilibre.
- On place 0.5 mol de  $\text{CuBr}_2(\text{s})$  dans une enceinte de volume  $V$  variable à 550K, tracer  $\xi$  en fonction de  $V$ .

### Ex Mixte 2023 : Merci à Timothée Rivet (PC)

On considère l'équilibre suivant  $(\text{CaCl}_2, \text{NH}_3)(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCl}_2(\text{s}) + \text{NH}_3(\text{g})$

- Calculer la variance de cet équilibre
- On travaille à température constante et on augmente la pression  $P$  du système. A l'aide d'un raisonnement sur  $\Delta_r G$ , déterminer ce qu'il se passe dans le milieu réactionnel. Calculer alors la nouvelle variance.
- On prend  $P=P^\circ=1 \text{ bar}$ ,  $T=500\text{K}$  et  $n_0(\text{CaCl}_2, \text{NH}_3)=1 \text{ mol}$ . On suppose  $K=1.2$

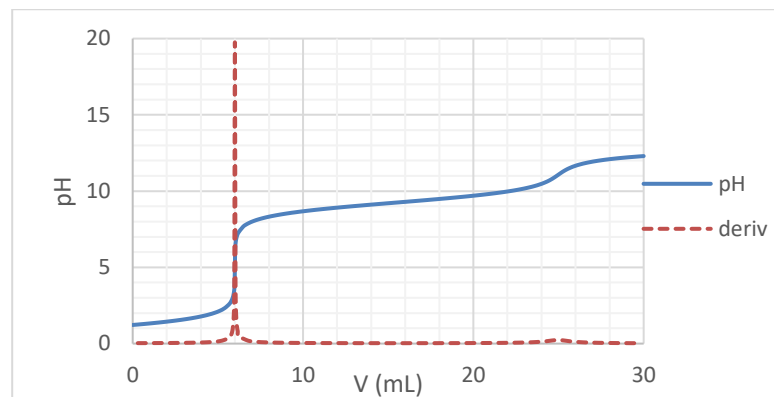
Y-a-t-il équilibre ? Quelles sont les quantités de matières finales du système.

- On dissout  $\text{NH}_3$  dans une solution de  $V_0=1\text{L}$  d'acide chlorhydrique. On prend  $V_1=20 \text{ mL}$  de cette solution que l'on note S et on la dose par une solution de soude de concentration  $C=0.2 \text{ mol/L}$ . On trouve la courbe ci-après.

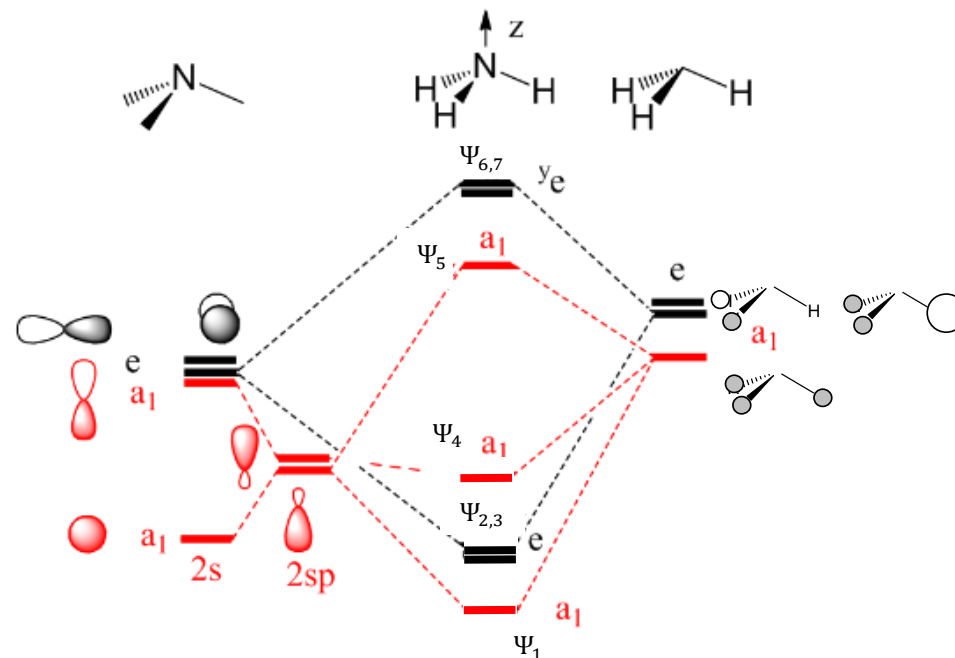
Etablir les différentes réactions associées au dosage de la solution S et donner les équations des réactions. Donner et calculer la quantité de matière  $n$  de  $\text{NH}_3$  dissout. Vérifier la cohérence entre le graphe et les  $\text{pK}_a$ .

$\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9.2$

- On étudie l'ammoniac  $\text{NH}_3$ . Donner la configuration électronique de N. En déduire la structure de Lewis de  $\text{NH}_3$ , puis la géométrie et les angles de liaison associés. Pourquoi  $\text{NH}_3$  est très soluble dans l'eau ?



6) On donne le diagramme d'OM de  $\text{NH}_3$  :



Identifier la HO et la BV.

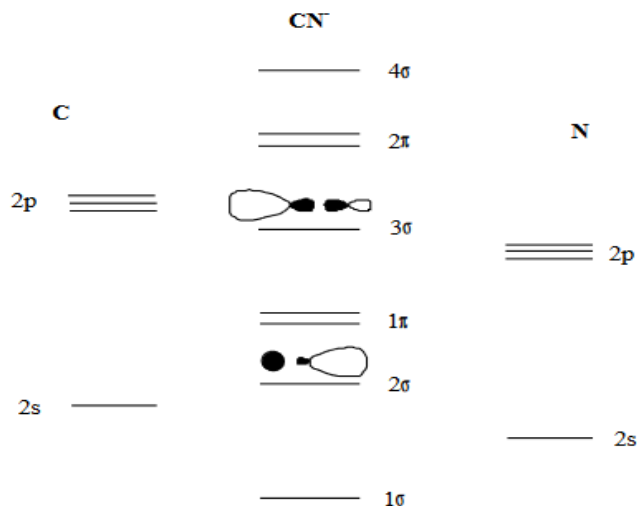
Donner une représentation de  $\Psi_4$  et  $\Psi_6$  ou  $\Psi_7$ .

### Ex Mixte 2022 : Merci à Melle POIRIER (PC\*)

- Donner la structure de Lewis de  $\text{CN}^-$

## Révisions 5 : chimie inorganique mixte

- 2) Le diagramme d'OM du cyanure est fourni ci-dessous, l'axe internucléaire étant l'axe z.



Donner la configuration électronique de  $\text{CN}^-$   
 Déterminer les orbitales frontalières.  
 Donner une représentation de  $2\pi_x$  et de  $2\pi_y$ .

- 3) Donner le nombre d'électron de valence de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ( $Z(\text{Fe})=26$ )

$\text{Fe}^{2+}$  forme le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  avec la constante de formation globale  $\beta$ .  
 $\text{Fe}^{3+}$  forme le complexe  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  avec la constante de formation globale  $\beta'$ .

- 4) L'augmentation du no(métal) provoque la stabilisation des OA du métal. Quel est le complexe le plus stable ? justifier.

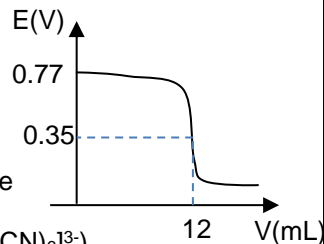
On dose  $V_0=10.0\text{mL}$  d'une solution équimolaire de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  à la concentration  $C_0$  par une solution de cyanure à la concentration  $C=0.010\text{mol/L}$ .

On trouve la courbe suivante :

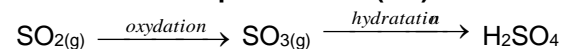
La réaction des  $\text{CN}^-$  avec  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  est simultanée.

- 5) Décrire le dispositif expérimental qui permet de tracer  $E=f(V)$ . Déterminer  $C_0$ .  
 6) Déterminer  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$  et  $E^\circ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-})$

Déterminer le rapport  $\beta'/\beta$ . Cette valeur vous paraît-elle cohérente ?



## Ex Mixte 2023 : Merci à Baptiste Morel (PC)



- 1) Donner la configuration électronique de l'atome de soufre, puis le nombre d'oxydation de S dans ses 3 molécules et leur représentation de Lewis respective et leur géométrie.
- 2) Ecrire la réaction d'oxydation de  $\text{SO}_2$  en prenant le coefficient 1 pour  $\text{O}_2$ . Calculer  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r S^\circ$  et  $K$  à 298 K. Commenter ses valeurs.
- 3) Donner les conditions optimales (T,P, ajout de composé) pour cette réaction.
- 4) La réaction est menée à  $T=740\text{K}$  où  $K=1.44 \cdot 10^4$ , sous pression constante et en proportion stœchiométrique en air.

Donner l'équation qui permet de trouver la valeur de P en fonction du taux de conversion en  $\text{O}_2$  noté  $\tau$ .

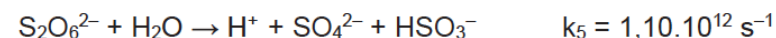
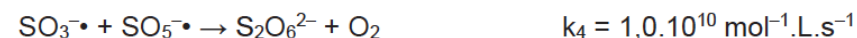
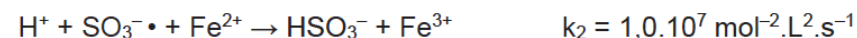
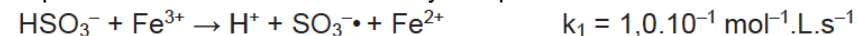
- 5) Pourquoi les oxydes de soufre sont-ils responsables des pluies acides. Est-ce que els oxydes d'azote sont aussi responsables des pluies acides.

À  $\text{pH} = 5,0$ , pH moyen des gouttelettes de pluie dans l'atmosphère, on trouve  $\text{SO}_2$  sous forme de l'ion hydrogénosulfite  $\text{HSO}_3^-$ . L'atmosphère, de par la présence de dioxygène, d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, favorise l'oxydation des ions  $\text{HSO}_3^-$  en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les gouttelettes de pluie contiennent également des cations métalliques capables de catalyser la réaction d'oxydation.

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction d'oxydation des ions  $\text{HSO}_3^-$  en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  par le dioxygène dissous en présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  selon l'équation :  $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Des expériences menées en laboratoire et reconstituant le milieu naturel ont permis de proposer un mécanisme complexe dont certaines étapes sont proposées ci-dessous.

On se place à  $25^\circ\text{C}$  et sous une pression atmosphérique de 1 bar. Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau y compris  $\text{O}_2$ .



## Révisions 5 : chimie inorganique mixte

---

Pour cette dernière étape, la contribution de l'eau à la vitesse est incluse dans la constante  $k_5$ .

- 6) Justifier que l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) soit applicable au radical  $\text{SO}_5^{\bullet}$ .
- 7) En appliquant l'AEQS à l'ion  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  et aux radicaux  $\text{SO}_3^{\bullet}$  et  $\text{SO}_5^{\bullet}$  exprimer la vitesse volumique de la réaction (vitesse d'apparition en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en fonction des concentrations  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{HSO}_3^-]$ ,  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]$  et  $[\text{Fe}^{3+}]$  et des constantes de vitesse.
- 8) En négligeant la concentration en ion ferreux  $[\text{Fe}^{2+}]$  devant celle en dioxygène, montrer que l'expression de la vitesse  $v$  est indépendante de la concentration en dioxygène dissous.

Données :

Composé	Enthalpie standard de formation $\Delta_f H^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Entropie molaire standard $S^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}, 1 \text{ bar}}$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\text{SO}_2$	- 296.8	248,0
$\text{O}_2$	0	205,0
$\text{SO}_3$	- 395.7	256,4
$\text{N}_2$	0	191,5