

Révisions 5 : chimie inorganique mixte

Ex 1 2023 : Merci à M. MIKIKIAN (PC*)

On considère le cristal de CuBr où les Br^- sont placés aux nœuds d'un réseau CFC et les 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 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 ξ 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 $K=1.2$

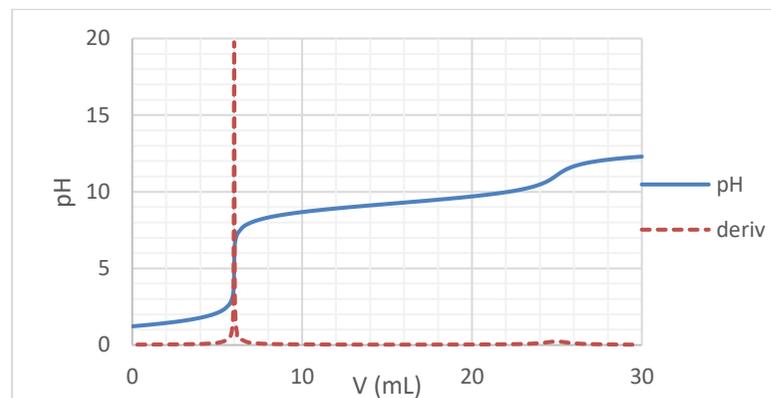
Y-a-t-il équilibre ? Quelles sont les quantités de matières finales du système.

- On dissout 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.

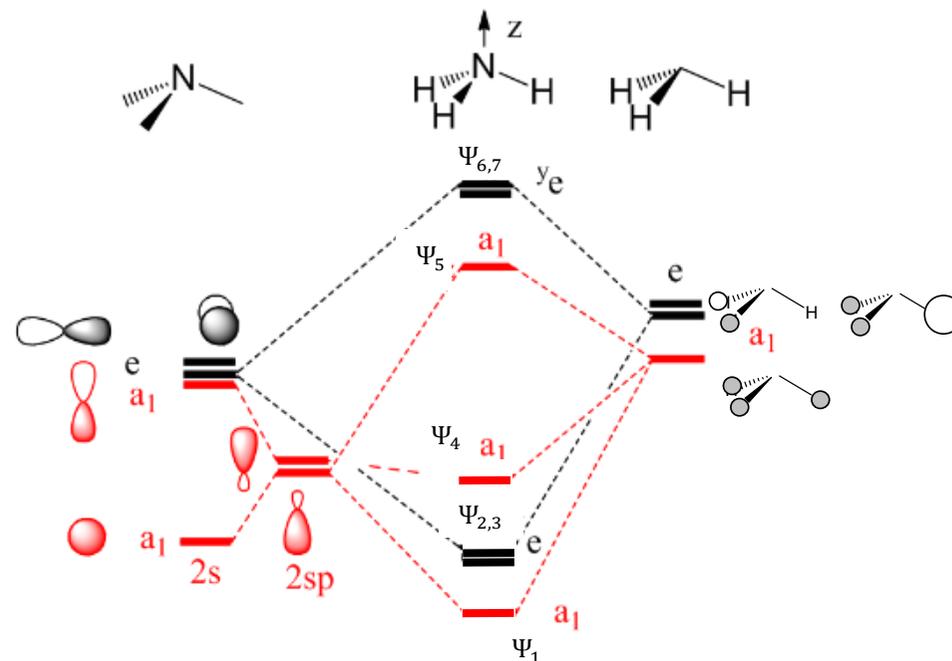
Etablir les différentes réactions associées au dosage de la solution S et donner les équations des réactions. Donner et calculer la quantité de matière n de NH_3 dissout. Vérifier la cohérence entre le graphe et les pK_a .

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

- On étudie l'ammoniac NH_3 . Donner la configuration électronique de N. En déduire la structure de Lewis de NH_3 , puis la géométrie et les angles de liaison associés. Pourquoi NH_3 est très soluble dans l'eau ?



6) On donne le diagramme d'OM de NH_3 :



Identifier la HO et la BV.

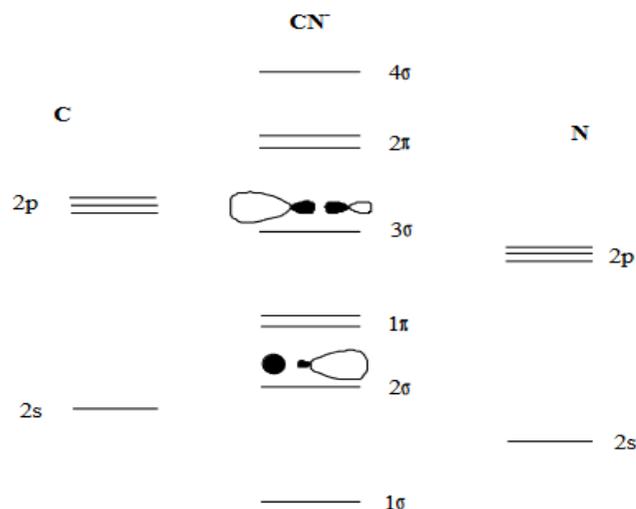
Donner une représentation de Ψ_4 et Ψ_6 ou Ψ_7 .

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

- Donner la structure de Lewis de 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 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 Fe^{2+} et Fe^{3+} ($Z(\text{Fe})=26$)

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

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

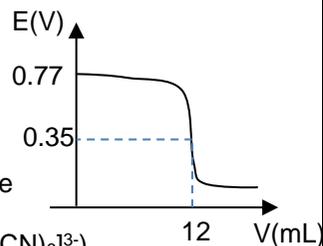
On dose $V_0=10.0\text{mL}$ d'une solution équimolaire de Fe^{2+} , Fe^{3+} à la concentration C_0 par une solution de cyanure à la concentration $C=0.010\text{mol/L}$.

On trouve la courbe suivante :

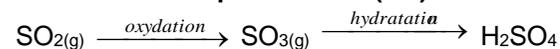
La réaction des CN^- avec Fe^{2+} et Fe^{3+} est simultanée.

- 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 β'/β . 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 SO_2 en prenant le coefficient 1 pour 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 O_2 noté τ .

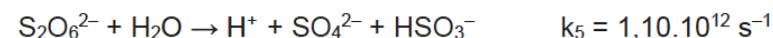
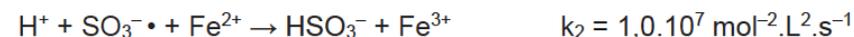
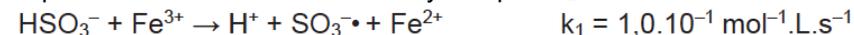
- 5) Pourquoi les oxydes de soufre sont-ils responsables des pluies acides. Est-ce que els oxydes d'azote sont aussi responsables des pluies acides.

À $\text{pH} = 5,0$, pH moyen des gouttelettes de pluie dans l'atmosphère, on trouve SO_2 sous forme de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- . L'atmosphère, de par la présence de dioxygène, d'ozone et de peroxyde d'hydrogène, favorise l'oxydation des ions HSO_3^- en ions sulfate 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 HSO_3^- en ions sulfate SO_4^{2-} par le dioxygène dissous en présence d'ions 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°C et sous une pression atmosphérique de 1 bar. Toutes les espèces sont dissoutes dans l'eau y compris 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 SO_5^{\bullet} .
- 7) En appliquant l'AEQS à l'ion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ et aux radicaux SO_3^{\bullet} et SO_5^{\bullet} exprimer la vitesse volumique de la réaction (vitesse d'apparition en ions sulfate 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 $S^{\circ}_{25^{\circ}\text{C}, 1 \text{ bar}}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
SO_2	- 296.8	248,0
O_2	0	205,0
SO_3	- 395.7	256,4
N_2	0	191,5