

Révisions 5 : chimie inorganique

Ex T-1

On considère la réaction $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2 \text{NOBr}(\text{g})$ à la température $T = 300^\circ\text{C}$ et sous la pression totale $P = 1$ bar. On part d'un mélange stœchiométrique des réactifs NO et Br_2 . La densité du mélange gazeux à l'équilibre vaut $d = 3,2$.

1. Calculer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à 300°C $K^\circ(300^\circ\text{C})$.

2. On augmente la pression à $P = 1,1$ bar à température constante. Décrire qualitativement et quantitativement l'évolution du système.

Données : $M(\text{Br}) = 80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{N}) = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice T-2 :

Le but de cet exercice est d'étudier la combustion du charbon afin, par exemple, de produire de l'électricité.

1. Écrire la réaction de combustion du charbon et calculer son enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ (à 298 K).
2. De l'air à 500°C entre dans un four à même température et réagit sur du charbon en excès. Estimer la température des gaz sortant après réaction.
3. La réaction permet-elle de chauffer aussi l'air rentrant ?
4. Quelle quantité de charbon faut-il alors brûler dans la centrale au charbon pour produire $1 \text{ kW}\cdot\text{h}$?

Quelques données utiles :

- à 298 K, $\Delta_r H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $C_p^\circ(\text{Gaz Parfait Diatomique}) = 32 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $C_p^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 51 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

T-3 : Dissolution de l'ammoniac dans l'eau

Le diagramme binaire d'équilibre liquide-vapeur du système ammoniac-eau sous une pression de 1 bar est donné en figure 2.

Il ne sera pas tenu compte des propriétés basiques de l'ammoniac.

1. Préciser la nature des phases présentes dans les différents domaines du diagramme. Nommer les courbes limitant les domaines et préciser les informations qu'elles peuvent fournir.
2. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du refroidissement isobare à flux thermique constant d'un système de composition massique égale à 70 % en eau, initialement à l'état gazeux. Déterminer et interpréter le nombre de degré de liberté pour le système biphasé.
3. Déterminer la masse maximale d'ammoniac pouvant être dissoute dans 1000 g d'eau à 20°C sous une pression de 1 bar.

4. La densité de la solution à 20°C vaut 0.90. Quelle est la concentration de la solution ? En déduire le pH de la solution correspondante. Critiquez la Valeur obtenue.

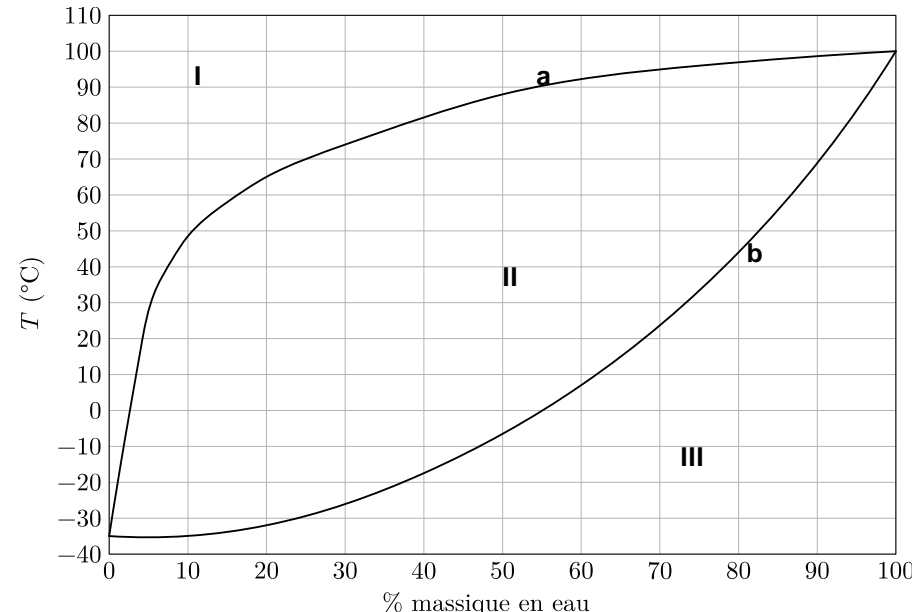


Figure 2 Diagramme d'équilibre isobare du mélange binaire ammoniac-eau à une pression de 1 bar

Données :

Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : O:16; N:14; H:1 $\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9.2$

Exercice Cr-1 :

- 1) On considère un réseau cubique à faces centrées (CFC) dont les nœuds sont occupés par des atomes de rayon r . Rappel de la position, le nombre de sites tétraédriques par maille et la dimension de ces sites (exprimée en fonction de r).
- 2) L'uranite UO_2 est un cristal ionique constitué d'ions U^{4+} (de rayon 114 pm) et d'ions oxydes O^{2-} (de rayon 124 pm). Les ions U^{4+} forment un réseau CFC et les ions O^{2-} occupent les sites tétraédriques du réseau précédent.
 - a) Vérifier que la structure cristalline respecte la formule de l'uranite.
 - b) Déterminer l'arête de la maille et la coordinence de chacun des ions dans cette structure.
 - c) Calculer la masse volumique de l'uranite.

Révisions 5 : chimie inorganique

Données :

masse molaire atomique : O 16 g.mol⁻¹ ; U 238 g.mol⁻¹

nombre d'Avogadro 6,02.10²³ mol⁻¹

Exercice Cr-2 :

1) Le titane a pour numéro atomique $Z(\text{Ti}) = 22$. Donner sa configuration électronique. Quels sont les états d'oxydation possibles du titane ?

2) L'oxyde de titane TiO cristallise dans le même système cristallin que NaCl (les Cl⁻ occupent les nœuds d'un réseau cfc, les Na⁺ sont au centre des sites octaédriques) avec un paramètre de maille $a = 420$ pm. Calculer la masse volumique de l'oxyde de titane.

3) On donne $r(\text{Ti}^{2+}) = 76$ pm et $r(\text{O}^{2-}) = 140$ pm. Commenter.

Données :

$M(\text{Ti}) = 47,90$ g.mol⁻¹

$M(\text{O}) = 16,0$ g.mol⁻¹

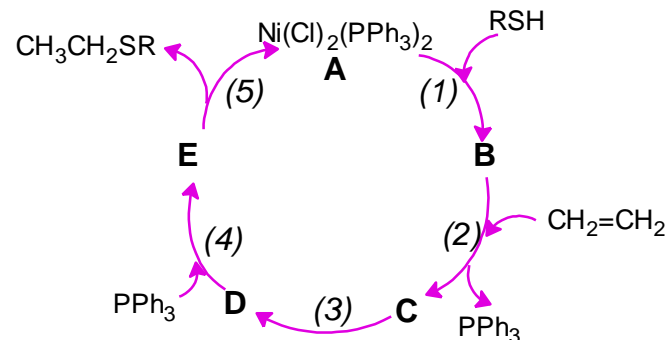
$N_A = 6,023.10^{23}$ mol⁻¹

Exercice A:

On donne les énergies et l'allure des OM de PH₃ pyramidal (on rappelle les numéros atomiques : ¹⁵P et ¹H) :

1,67 eV 	1,67 eV 	1,19 eV 	-10,54 eV
-12,73 eV 	-12,73 eV 	-20,89 eV 	

- Déterminer les orbitales frontalières.
- Donner la formule de Lewis de PH₃ ; est-ce cohérent avec le diagramme des OM ?
- PH₃ est un ligand monodente sigma-donneur ; définir ces termes et préciser comment PH₃ se lie au métal.
- Dans le cycle catalytique ci-dessous, le catalyseur est NiCl₂(PPh₃)₂ ; donner le n.o. du Nickel.
- Déterminer les formules des complexes B, C, D et E. Nommer chaque étape. Écrire le bilan de la réaction.

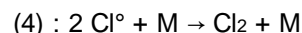
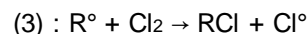


Ex C-1 : monochloration thermique de l'éthane

1) La monochloration thermique de l'éthane s'écrit : $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$.

Cette réaction se déroule en phase gazeuse, ce qui n'empêche pas d'exprimer sa vitesse en fonction des concentrations des différentes espèces, dans la mesure où elle est étudiée à température et volume constants.

Le mécanisme proposé pour la réaction est le suivant (l'éthane étant symbolisé par RH) :



M représente toute espèce présente dans le milieu.

Les constantes de vitesse des réactions élémentaires sont désignées par k_i avec $i = 1, 2, 3$ ou 4 .

a) Expliquer le rôle de M.

b) Exprimer la vitesse de la réaction en appliquant l'AEQS aux radicaux. En déduire les ordres partiels par rapport aux réactifs et l'expression de la constante de vitesse k en fonction des constantes de vitesse des réactions élémentaires.

c) Calculer la valeur de k avec les résultats suivants obtenus à $T = 575$ K:

$$k_1/k_4 = 5,30 \cdot 10^{-23} \text{ mol L}^{-1} ; k_2 = 4,19 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} ; k_3 = 5,27 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

d) Trouver l'expression de E_a à l'aide des E_{ai} .

e) Imaginer un protocole pour déterminer expérimentalement l'énergie d'activation.

Révisions 5 : chimie inorganique

2) On s'intéresse maintenant à la monochloration du 2-méthylpropane. Elle conduit à la formation de deux composés, un dérivé chloré primaire noté P et un dérivé chloré tertiaire noté T.

a) On suppose dans un premier temps que toutes les liaisons C-H ont la même probabilité de réagir. En quelles proportions relatives obtiendrait-on les composés P et T ?

b) A 575 K, le rapport des quantités effectivement obtenues est $n(P)/n(T) = 2,05$. On désigne par r_P et r_T les réactivités relatives d'une liaison C-H, selon que l'atome H est lié à un carbone primaire ou à un carbone tertiaire.

Déterminer la valeur de r_T/r_P et interpréter cette valeur.

3) On donne les énergies de dissociation de liaison en phase gazeuse (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

	C-H	C-Cl	Cl-Cl	H-Cl
D ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	411	327	240	428

a) Pour l'étape d'initiation (1), 2 réactions sont envisageables : $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^\circ$ et $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{H}^\circ$. Expliquer le choix de l'étape retenue (et avérée !) pour l'initiation.

b) Même question pour l'étape (2), première étape de propagation.

Pourquoi ne pas avoir retenu $\text{RH} + \text{Cl}^\circ \rightarrow \text{RCl} + \text{H}^\circ$?

c) Déterminer l'enthalpie de la réaction de monochloration d'un alcane

EX C-2 : Cinétique d'oxydation par la javel

On fait réagir les ions hypochlorite ClO^- avec un composé organique **A** dont on suit la variation de concentration par spectrophotométrie.

On suppose que la vitesse de la réaction est de la forme $v = k[\text{A}]^\alpha[\text{ClO}^-]^\beta$

On réalise les deux expériences 1 et 2 suivantes en partant de 25 mL de solution contenant **A** tel que $[\text{A}] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

Expérience 1 : on ajoute 1 mL de solution d'ions hypochlorite à $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on mesure l'absorbance en fonction du temps. On trace $\ln[\text{A}]$ en fonction du temps et on trouve une droite d'équation : $\ln[\text{A}] = -0,1512 \cdot t + K$

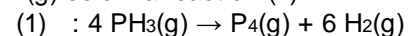
Expérience 2 : on ajoute 0,5 mL de solution d'ions hypochlorite à $0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on mesure l'absorbance en fonction du temps. On trace $\ln[\text{A}]$ en fonction du temps et on trouve une droite d'équation : $\ln[\text{A}] = -0,0733 \cdot t + K'$.

Déterminer α , β et k .

Ex C-3 : Cinétique de décomposition de la phosphine

On enferme, à basse température, de la phosphine dans un récipient de volume constant, préalablement vide. Ce dernier est rapidement porté à 600°C et on suit l'évolution de la pression dans le récipient en fonction du temps.

A cette température, la phosphine se décompose en phosphore gazeux $\text{P}_4(\text{g})$ et $\text{H}_2(\text{g})$ selon la réaction (1) :



Le tableau ci-dessous donne l'évolution de la pression totale $p(t)$ au sein du récipient en fonction du temps.

t (s)	20	40	60	80	∞
P (bar)	0.822	0.928	1.000	1.053	1.151

1) Quelle est la géométrie de la molécule PH_3 .

2) Quelle était la pression initiale P_0 , à 600°C , dans le récipient à $t = 0$?

3) Montrer que $\frac{[\text{PH}_3]}{[\text{PH}_3]_0} = \frac{7P_0 + 4P}{3P_0}$

4) Vérifier que les résultats sont compatibles avec une cinétique d'ordre 1. Déterminer k .

5) Donner $t_{1/2}$ et $P_{1/2}$ en fonction de P_0