

**Examen de Chimie Inorganique**  
**Réactivité des solides**

**Durée 2 h**

*Il sera tenu compte de la présentation et de la rédaction de la copie.  
Toute réponse doit être clairement justifiée. Calculatrice autorisée.*

**I – Diagramme d'Etat d'Oxydation du fer**

1 - On donne en annexe le diagramme d'état d'oxydation du fer en milieu aqueux acide à 298 K. Déterminer le diagramme d'état d'oxydation du fer en milieu cyanure à 298 K (on tracera ce diagramme sur le même graphique que celui fourni en annexe).

2 - Quel est l'effet de la complexation par les cyanures sur les propriétés d'oxydoréduction du fer ?

**II – Diagramme de Pourbaix du zinc**

On donne en annexe le diagramme de Pourbaix du zinc.

1 - Discuter sur la stabilité thermodynamique du zinc dans l'eau. Ce matériau vous semble-t-il bien adapté pour le transport ou le stockage de l'eau dans les conditions ambiantes ?

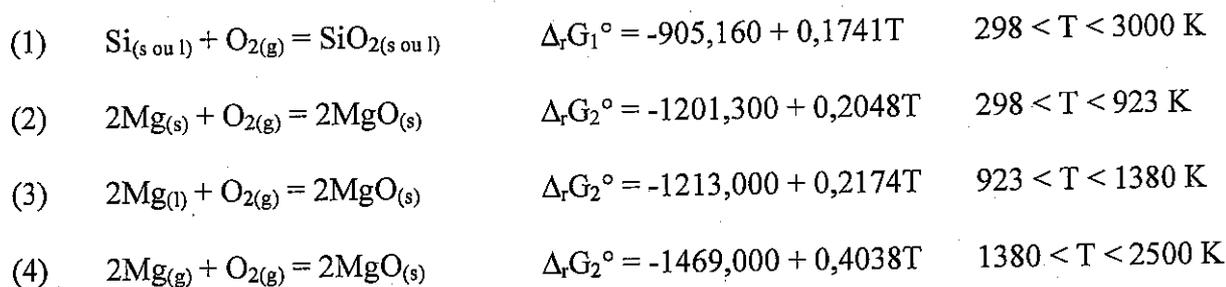
2 - Par quel type de réaction chimique sont liées les espèces solubles dans l'eau ? Ecrire les équations bilan de ces réactions.

3 - Déterminer la valeur du produit de solubilité de  $Zn(OH)_2$ .

**III – Diagramme d'Ellingham**

On s'intéresse à l'élaboration du magnésium par réduction de la magnésie  $MgO$  par le silicium.

On donne les enthalpies libres molaires standard en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  des réaction suivantes :



1 – Tracer sur le graphe joint en annexe les droites d'Ellingham correspondant à chacune de ces réactions.

2 – Déterminer les domaines de stabilité de chaque phase oxydante et réductrice.

3 – Dans quel domaine de température est-il possible de réduire la magnésie par le silicium ? Sous quel état se trouve alors le magnésium ? Ecrire l'équation bilan de la réaction de réduction.

4 – Sur quel(s) facteur(s) thermodynamique(s) peut-on agir pour augmenter la production de magnésium ?

#### IV – Théorie du champ cristallin

On dispose d'un sel du complexe hexacyanoferrate de formule  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{X}_n$ , X étant un contre ion. On se pose la question de savoir si il s'agit d'un complexe de fer +II ou de fer +III. Pour cela on mesure à l'aide d'une balance de Faraday le moment magnétique du complexe. On trouve  $\mu = 1,73 \text{ MB}$ .

1 - En s'appuyant sur la théorie du champ cristallin, déterminer, en expliquant clairement la démarche, quel est l'état d'oxydation du fer dans ce complexe.

2 - S'agit-il d'un complexe à champ fort ou à champ faible ?

**On donne à 298 K :**

Constante de dissociation de l'hexacyanoferrate (II) :  $K_{\text{II}} = 10^{-24}$

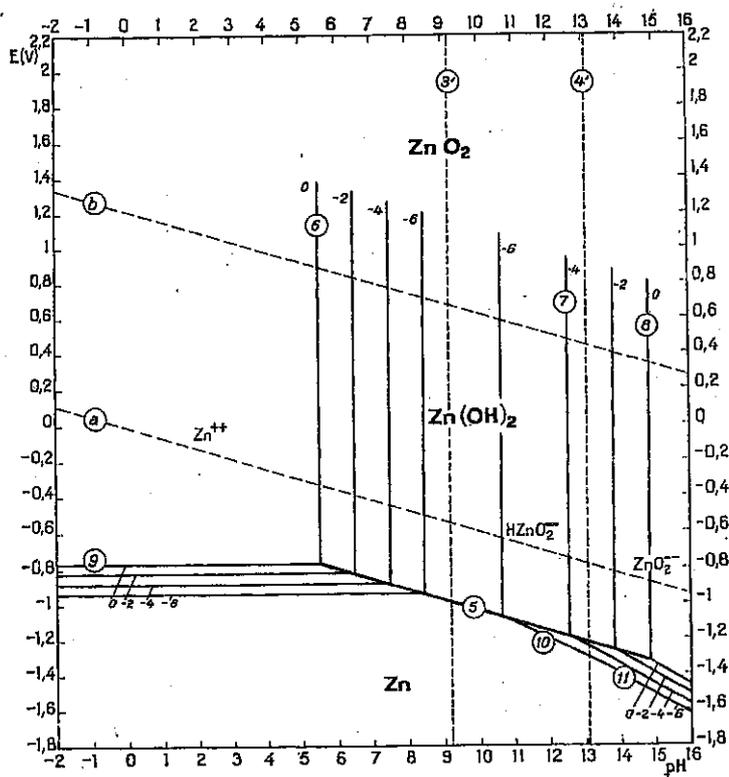
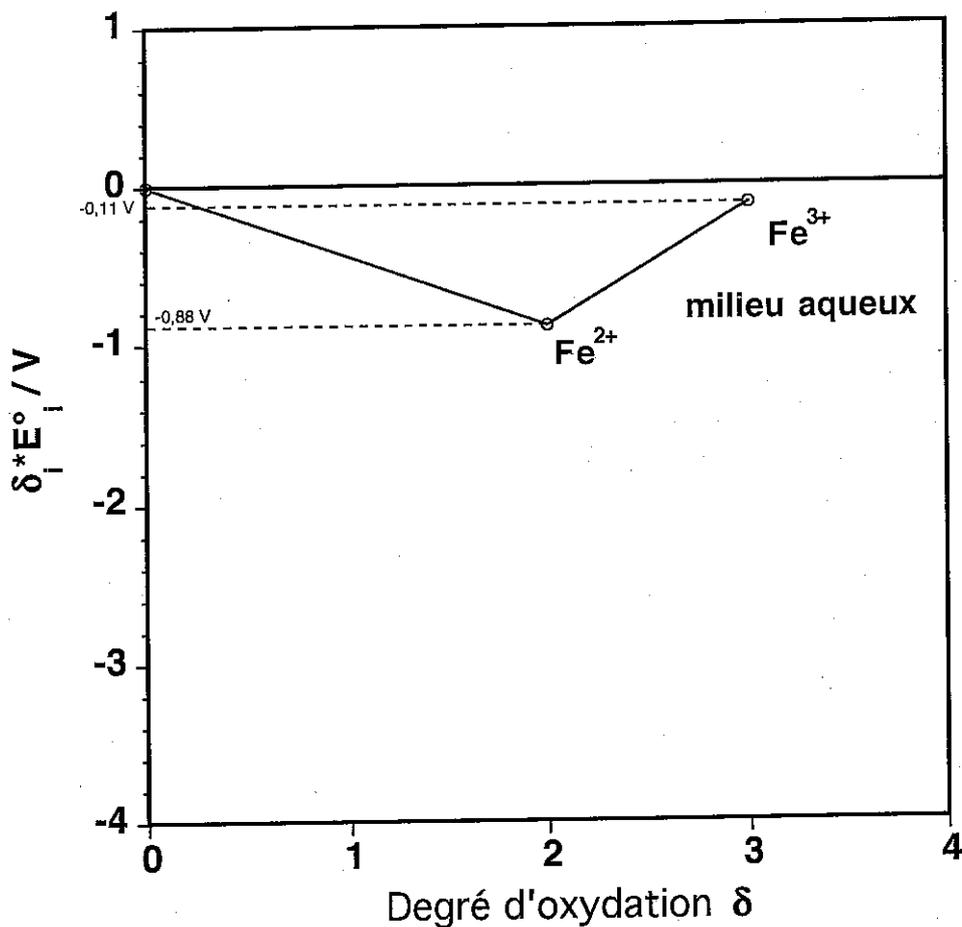
Constante de dissociation de l'hexacyanoferrate (III) :  $K_{\text{III}} = 10^{-31}$

Moment magnétique en Magnéton de Bohr :  $\mu = \sqrt{q(q+2)}$  (q = nombre d'électrons célibataires)

Numéro atomique du fer :  $Z = 26$

# Annexe

## DEO du Fer en milieu aqueux acide (pH=0)



$\Delta G^{\circ} / RT \ln$

1000

2000

3000

$T/K$

0

500

1000