

## Examen de Chimie Inorganique I (Session II)

Durée : 2h

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

---

### I – DIAGRAMME DE POURBAIX

On donne en annexe le diagramme de Pourbaix de l'étain.

- 1 – Quelles sont les espèces solides, gazeuses et solubles dans l'eau ?
- 2 – Pour les frontières 3' et 13, écrire les réactions chimiques correspondantes puis déterminer l'équation  $E = f(\text{pH})$  à partir de laquelle chacune de ces frontières est établie.
- 3 – Tracer le diagramme d'état d'oxydation de l'étain à  $\text{pH} = 0$  pour les états d'oxydation 0, II et IV en tirant du diagramme de Pourbaix toutes les informations nécessaires à sa construction. Dans quel état d'oxydation l'étain est-il le plus stable ?
- 4 – A quel équilibre chimique correspond la frontière 2' ? Déterminer la grandeur thermodynamique caractéristique de cet équilibre.
- 5 – Sur le diagramme de Pourbaix de l'étain, indiquer quels sont les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation de l'étain. L'étain est-il un métal noble ?
- 6 – Qu'appelle-t-on protection cathodique ? Déterminer à quelle tension électrique il faudrait se placer à  $\text{pH} = 7$  selon ce procédé. Quelle tension ne faudrait-il pas dépasser ? Pourquoi ? Quel est le principal avantage de la protection cathodique par rapport à la protection anodique ?
- 7 – On donne en annexe le diagramme de Pourbaix du cuivre. Le cuivre est un métal encore très utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisines (casseroles). Cependant, on prend toujours soin de recouvrir le cuivre d'une fine couche d'étain. C'est ce qu'on appelle l'étamage. Expliquer pourquoi en vous appuyant sur les diagrammes de Pourbaix de ces deux métaux.

## II – THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

Le cuivre donne en solution aqueuse le complexe octaédrique  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . L'énergie d'éclatement du champ cristallin est  $\Delta_o = 151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- 1 – Comment nomme-t-on ce complexe ?
- 2 – Représenter, suivant la théorie du champ cristallin, la levée de dégénérescence des orbitales d du cuivre. Ce complexe est-il diamagnétique ou paramagnétique ?
- 3 - Déterminer la longueur d'onde correspondant au maximum du spectre d'absorption visible de ce complexe. En déduire la couleur d'une solution aqueuse de cuivre II.
- 4 – Lorsqu'on ajoute de l'ammoniac, ligand à champ plus fort que l'eau, on observe un changement de coloration de la solution. Expliquer pourquoi.

### Données :

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

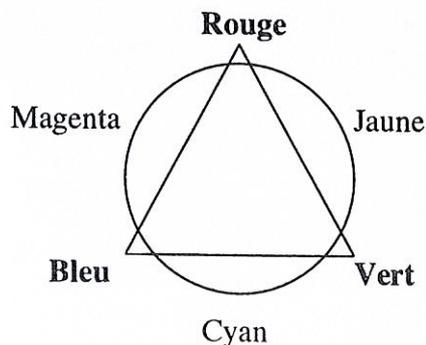
$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Cu} : Z=29$$

Longueurs d'onde (nm) du spectre visible

Rouge	Orange	Jaune	Vert	Bleu	Violet
700	620	580	530	470	420

Triangle des couleurs primaires et complémentaires :



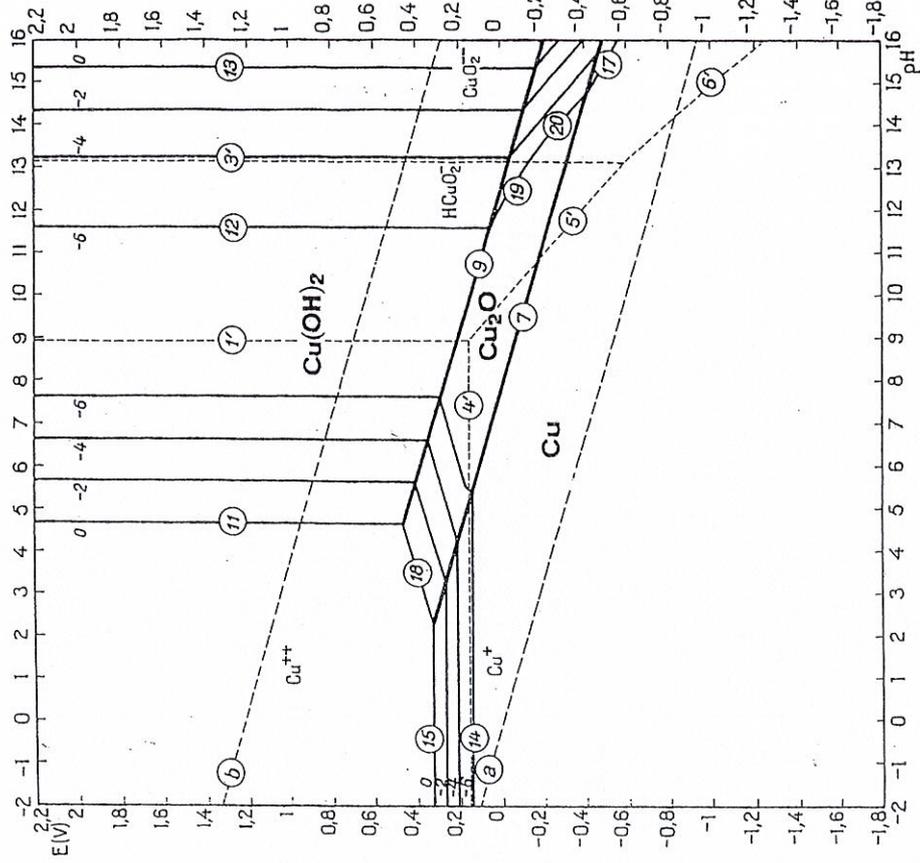


Fig. 2. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système cuivre-eau, à 25°C.  
 [Figure établie en considérant, comme corps solides, Cu, Cu<sub>2</sub>O et Cu(OH)<sub>2</sub>. On n'a pas considéré CuO.]

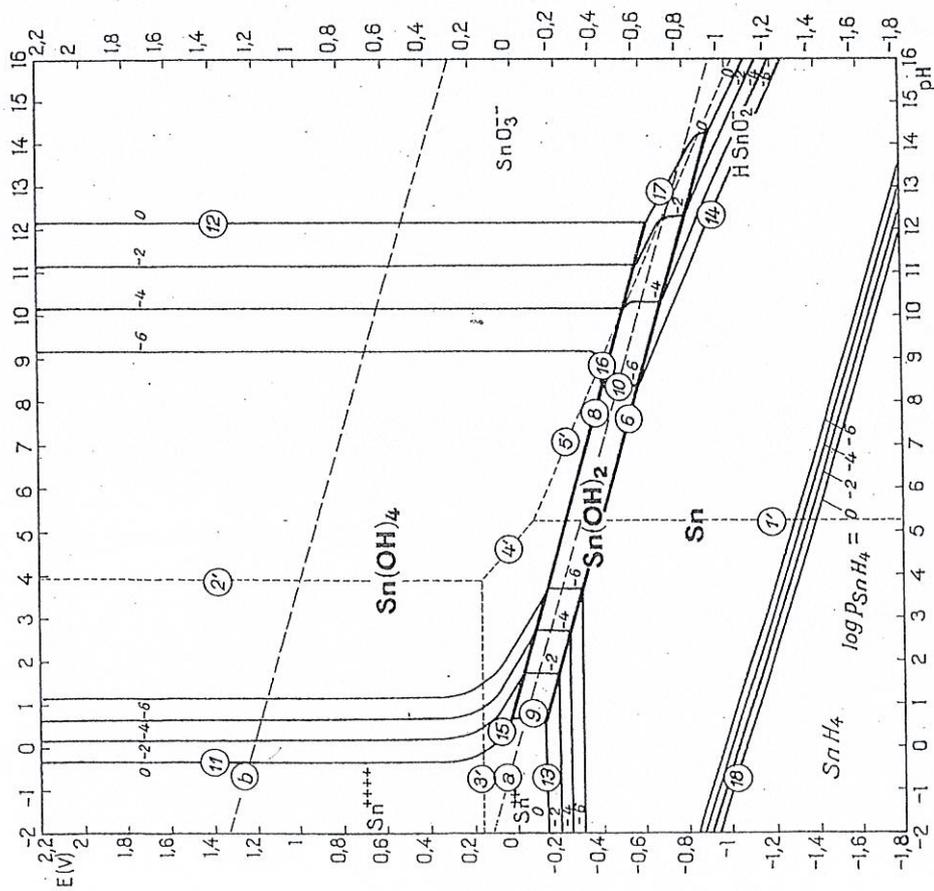


Fig. 3. — Diagramme d'équilibres tension-pH du système étain-eau, à 25°C.  
 [Figure établie en considérant les hydroxydes Sn(OH)<sub>2</sub> et Sn(OH)<sub>4</sub>.]

