

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.*

I – DIAGRAMME D'ELLINGHAM

1 – Construire sur la feuille de papier millimétré jointe le diagramme d'Ellingham relatif à l'oxydation de l'aluminium en Al_2O_3 et à celle du chrome en Cr_2O_3 . On prendra une stœchiométrie en dioxygène égale à 1 et on se limitera au domaine de température compris entre 0 et 2000 K. On choisira comme échelles : 1 cm = 100 K et 1 cm = 100 kJ.mol⁻¹.

2 – Peut-on envisager d'obtenir de l'aluminium à partir d'alumine par carbochimie comme pour l'élaboration du fer ?

3 – Le chrome peut être obtenu par aluminothermie.

a - Démontrer à l'aide du diagramme que c'est effectivement possible et écrire l'équation bilan correspondant à cette réaction.

b – Démontrer par le calcul que cette réaction est totale à 2000 K.

c - Combien de grammes de chrome peut-on produire si 500 g d'oxyde de chrome III sont amenés à réagir avec 100 g d'aluminium ?

4 – Estimer graphiquement la pression en dioxygène de corrosion de l'aluminium à 1000 K. Peut-on obtenir de l'aluminium pur sous air dans les conditions standard et à température ambiante ?

II – THEORIE DU CHAMP CRISTALLIN

1 - Dans un complexe octaédrique, les orbitales atomiques de type d sont dégénérées. Expliquer pourquoi. Construire le diagramme énergétique traduisant la levée partielle de dégénérescence des orbitales d.

2 - Pour les ions cobalt, l'eau est un ligand à champ faible alors que l'ammoniac est un ligand à champ fort. Pour chacun des ions complexes ci-dessous, représenter le remplissage des orbitales d dégénérées et indiquer si le complexe est paramagnétique ou diamagnétique :

- ion hexaaquacobalt (+II)
- ion hexaaquacobalt (+III)
- ion hexaammincobalt (+II)
- ion hexaammincobalt (+III)

3 - Une solution aqueuse d'ions Fe^{2+} est vert pâle. La bande d'absorption électromagnétique correspondante se situe, en nombre d'onde, à $10\,000\text{ cm}^{-1}$. Déterminer la valeur en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de l'énergie d'éclatement du champ cristallin.

4 - Sachant que l'énergie d'appariement des électrons dans ce complexe vaut $182,9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, déterminer la répartition des électrons sur les orbitales d. Ce complexe est-il à bas spin ou haut spin ?

5 - Le moment magnétique d'un complexe du fer en milieu ammoniacal de formule $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$ vaut $\mu = 5,0\text{ MB}$. Déterminer s'il s'agit d'un complexe de fer II ou de fer III. Avec le fer, NH_3 est-il un ligand à champ fort ou faible ?

Données :

Grandeurs thermodynamiques standard à 298 K :

	$\text{Al}_{(s)}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{Cr}_{(s)}$	$\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$
$\Delta_f H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-	-1670,2	-	-1134,70	-
$S_m^\circ / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	28,30	51,00	23,62	80,65	205,15



Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Al : 27 Cr : 52

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

Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N} = 6,02\cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$

Moment dipolaire en Magnéton de Bohr (MB) : $\mu = \sqrt{q(q+2)}$ avec q le nombre d'électrons célibataires.

$$Z(\text{Fe}) = 26 \quad Z(\text{Co}) = 27$$