

Contrôle terminal de Réactivités des solides inorganiques (UE 63) (2h00)

Calculatrice autorisée

Il sera tenu compte de la rédaction et de la présentation

Cet examen comporte trois parties (A, B et C) totalement indépendantes. Toute réponse non justifiée ne sera pas prise en compte.

A. On étudie la réaction d'oxydation du magnésium métallique en oxyde de magnésium MgO solide.

1. Ecrire cette réaction avec une stœchiométrie de 1 en $O_{2(g)}$ pour des températures inférieures à 923 K.
2. Exprimer la constante d'équilibre de cette réaction K_p/p° .
3. Donner la relation entre cette constante et l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_1 G^\circ_T$.
4. Donner la valeur de l'enthalpie standard de la réaction à 298 K, $\Delta_1 H^\circ_{298}$. La réaction est-elle exothermique ou endothermique ? Que peut-on en déduire sur cette réaction ?
5. Donner la valeur de l'entropie standard de la réaction $\Delta_1 S^\circ_{298}$. Le signe de $\Delta_1 S^\circ_{298}$ vous semble-t-il qualitativement justifiable sur la base du bilan de la réaction ?
6. L'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du magnésium métallique en oxyde de magnésium MgO pour des températures supérieures à 1380 K est $\Delta_3 G^\circ_T$. Tracer le diagramme d'Ellingham du couple MgO / Mg entre 0 et 3000 K sur la feuille de papier millimétrée ci-jointe (à rendre avec la copie).
7. En déduire graphiquement l'enthalpie standard $\Delta_2 H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_2 S^\circ$ de la réaction d'oxydation du magnésium métallique en oxyde de magnésium MgO lorsque le magnésium est liquide. Donner alors l'expression de $\Delta_2 G^\circ_T$ en fonction de la température.
8. On souhaite préparer du magnésium métallique par réduction de MgO avec du silicium. Ecrire la réaction.
9. Déterminer graphiquement, en justifiant votre démarche, à partir de quelle température cette réaction est possible. On considérera que le silicium et l'oxyde de silicium ne change pas d'état entre 0 et 3000 K.
10. Sous quel état physique se trouve alors le magnésium métallique ?

B. Diagrammes E-pH du fer appliqué à la stabilité de produits de corrosion

Un diagramme E-pH détaillé du fer à 25°C est représenté ci-dessous. Ce diagramme a été tracé en considérant une molalité en fer total de 10 $\mu\text{mol/kg}$, et des pressions 1 bar pour les phases gazeuses. On pourra assimiler la valeur de la molalité à celle de la molarité, soit 10 $\mu\text{mol/L}$.

1 – Que représentent les deux droites en pointillés ? Que peut-on déduire de ces droites en termes de stabilités d'espèces ?

2 – Déterminer les valeurs théoriques des pentes séparant les domaines :

a – de FeOOH et Fe^{2+}

b – de FeOOH et $\text{Fe}_2\text{O}_4^{2-}$

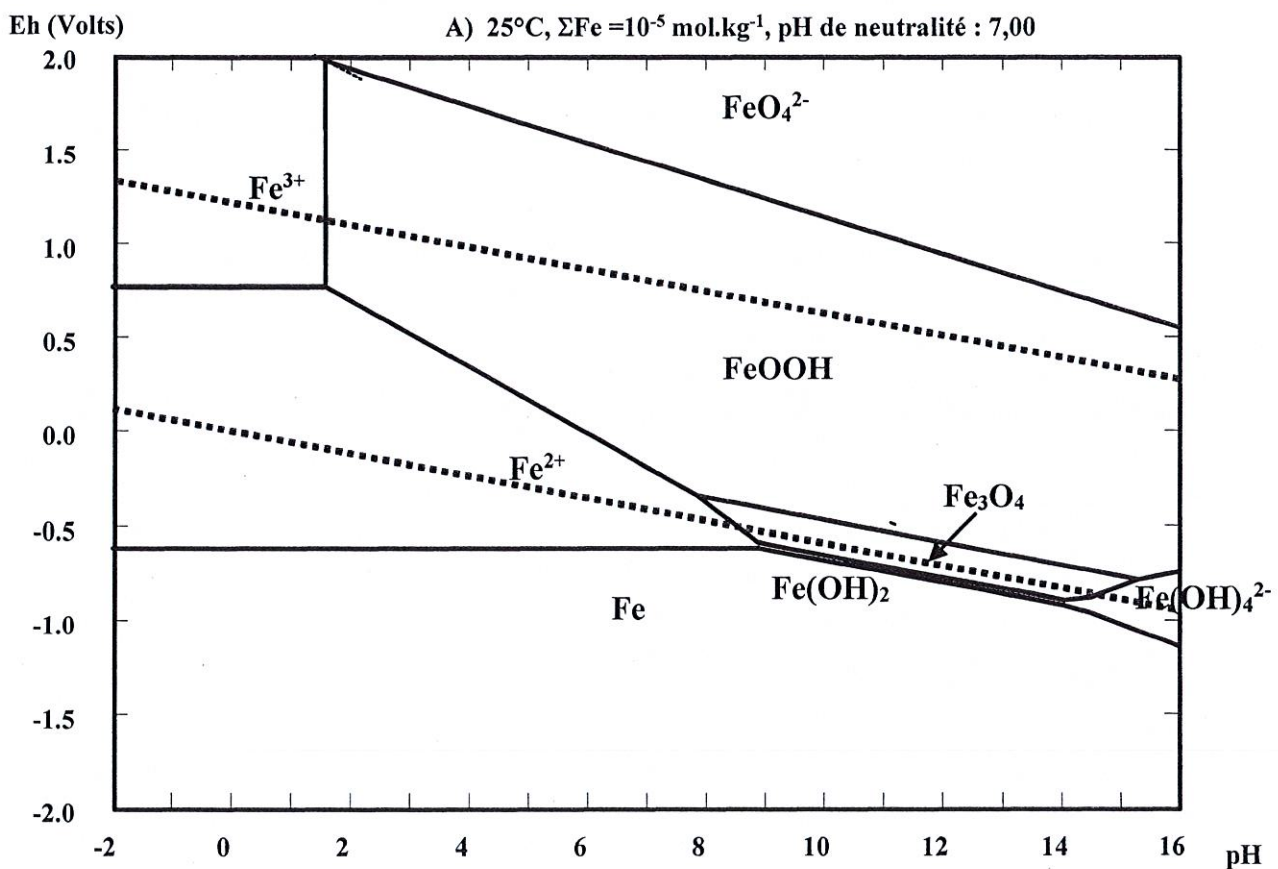
3 – En milieu neutre la corrosion résulte le plus souvent de l'action de l'oxygène dissous (et non gazeux) sur le métal. On se propose de voir ce que cela induit au niveau de l'équation de l'une des deux droites en pointillé (que l'on précisera).

a – Déterminer la constante d'équilibre de solubilisation de $\text{O}_2(\text{g})$ dans l'eau.

b – Déterminer le potentiel standard du couple $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$.

c – Déterminer l'équation de la droite $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}$. Que peut-on conclure quant au pouvoir oxydant de l'oxygène dissous?

4 – En conditions désaérées, quel(s) produit(s) de corrosion peut(peuvent) se former pour des pH compris entre 5 et 13 ?



Données à 25°C : $E^\circ [\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}] = 1,23 \text{ V}$; solubilité de $\text{O}_2(\text{g})$ dans l'eau = 8,5 mg/L

O : 16 g/mol

C. Complexes

1 – Proposer un remplissage des orbitales pour les ions complexes **octaédriques** suivants :

- Nb^{3+} - Configuration électronique de Nb : $[\text{Kr}] 5s^1 4d^4$
- Mo^{2+} si Δ_o est supérieur à l'énergie d'appariement des électrons - Configuration électronique de Mo : $[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$
- Mn^{2+} si Δ_o est inférieur à l'énergie d'appariement des électrons - Configuration électronique de Mn : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$

2 – Prédire lequel parmi les ions suivants peut former à la fois un complexe à bas spin et un complexe à haut spin en symétrie **octaédrique** selon la nature du ligand :

- Cr^{3+} - Configuration électronique de Cr : $[\text{Ar}] 3d^3$
- Cu^{2+} - Configuration électronique de Cu : $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$
- Mn^{2+} - Configuration électronique de Mn : $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$

3 – Rappeler les énergies relatives des orbitales t_{2g} et e_g en symétrie **tétraédrique** ? Calculer alors l'énergie de stabilisation du champ cristallin pour les configurations suivantes en symétrie tétraédrique :

- d^3 bas spin et haut spin
- d^5 bas spin et haut spin

Données

Dans tous les calculs, les gaz seront assimilés à des gaz parfaits et les phases solides seront considérées comme non miscibles. Les indices (s) et (g) désignent respectivement les espèces en phase solide et en phase gazeuse.

♦ Températures de changement d'état du magnésium :

$$T_{\text{fusion}} = 923 \text{ K} \quad ; \quad T_{\text{vaporisation}} = 1380 \text{ K}$$

♦ Enthalpies libres standard de réactions :

$$\Delta_1 G^\circ_T \approx -1201,32 + 204,8 \cdot 10^{-3} T \text{ (kJ/mol)} \text{ (valable pour } T < 923 \text{ K)}$$

$$\Delta_3 G^\circ_T \approx -1469,00 + 403,8 \cdot 10^{-3} T \text{ (kJ/mol)} \text{ (valable pour } T > 1380 \text{ K)}$$

$$\text{Si} + \text{O}_{2(g)} = \text{SiO}_2 \quad \Delta_4 G^\circ_T \approx -905,16 + 174,1 \cdot 10^{-3} T \text{ (kJ/mol)} \text{ (valable pour } 0 \text{ K} < T < 3000 \text{ K)}$$

ANNEXES

Nom/prénom :

Date :

