

Examen de Chimie Inorganique Session II

Durée : 1h30

(Calculatrice conseillée. Toute réponse doit être justifiée. Il sera tenu compte de la présentation)

I – Diagramme d'Ellingham

La figure jointe en annexe représente le diagramme d'Ellingham du mercure tracé pour une stoechiométrie en dioxygène égale à 1.

1 - A quelle(s) condition(s) obtient-on des portions linéaires sur un diagramme de ce type ? Que représentent l'ordonnée à l'origine et la pente d'une droite ?

2 - Comment explique-t-on la présence d'un changement de pente sur la courbe d'Ellingham ?

3 - Affecter à chaque portion linéaire la réaction chimique correspondante. Indiquer quels sont les domaines de stabilité de l'oxyde et du métal.

4 - Ecrire l'équation bilan de la réduction de l'oxyde HgO en Hg donnant une mole de dioxygène. Exprimer l'enthalpie libre molaire de cette réaction en fonction de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ(T)$, de la température T et de la pression en dioxygène P_{O_2} pour une température inférieure à 600 K.

5 - On se demande si il est possible d'obtenir du mercure liquide par simple chauffage de HgO solide sous la pression atmosphérique P° (on rappelle que l'air contient 20 % de dioxygène).

a - Pour cela, calculer la température à partir de laquelle cette réaction de réduction de HgO est spontanée dans ces conditions. Conclusion ?

b - Montrer comment on peut prévoir ce résultat par simple construction graphique sur le diagramme d'Ellingham.

6 - Sur le diagramme d'Ellingham de la figure 2, tracer la droite d'Ellingham du couple Ag_2O/Ag . Montrer alors si il est possible de réduire l'oxyde mercurique par l'argent.

II – Théorie du champ cristallin

Soit l'ion complexe dichlorotétraammincobaltate (III).

1 - Ecrire la formule chimique de ce complexe.

2 - Déterminer ses isomères.

3 - Représenter selon la théorie du champ cristallin la levée de dégénérescence des orbitales d du cobalt. Ce complexe est diamagnétique. NH_3 est-il un ligand à champ fort ou à champ faible ?

Données :

Enthalpies molaires standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

	$Hg(l)$	$Hg(g)$	$O_{2(g)}$	$HgO(s)$	$Ag(s)$	$Ag_2O(s)$
$\Delta_f H^\circ / kJ.mol^{-1}$	-	59	-	-91	-	-30,64
$S^\circ / J.K^{-1}.mol^{-1}$	76	170	204,8	70	42,9	121,6

Numéro atomique du cobalt : $Z = 27$

$R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$

$p^\circ = 10^5 Pa$

Nom, Prénom ou n° anonymat :

Annexe à rendre avec la copie

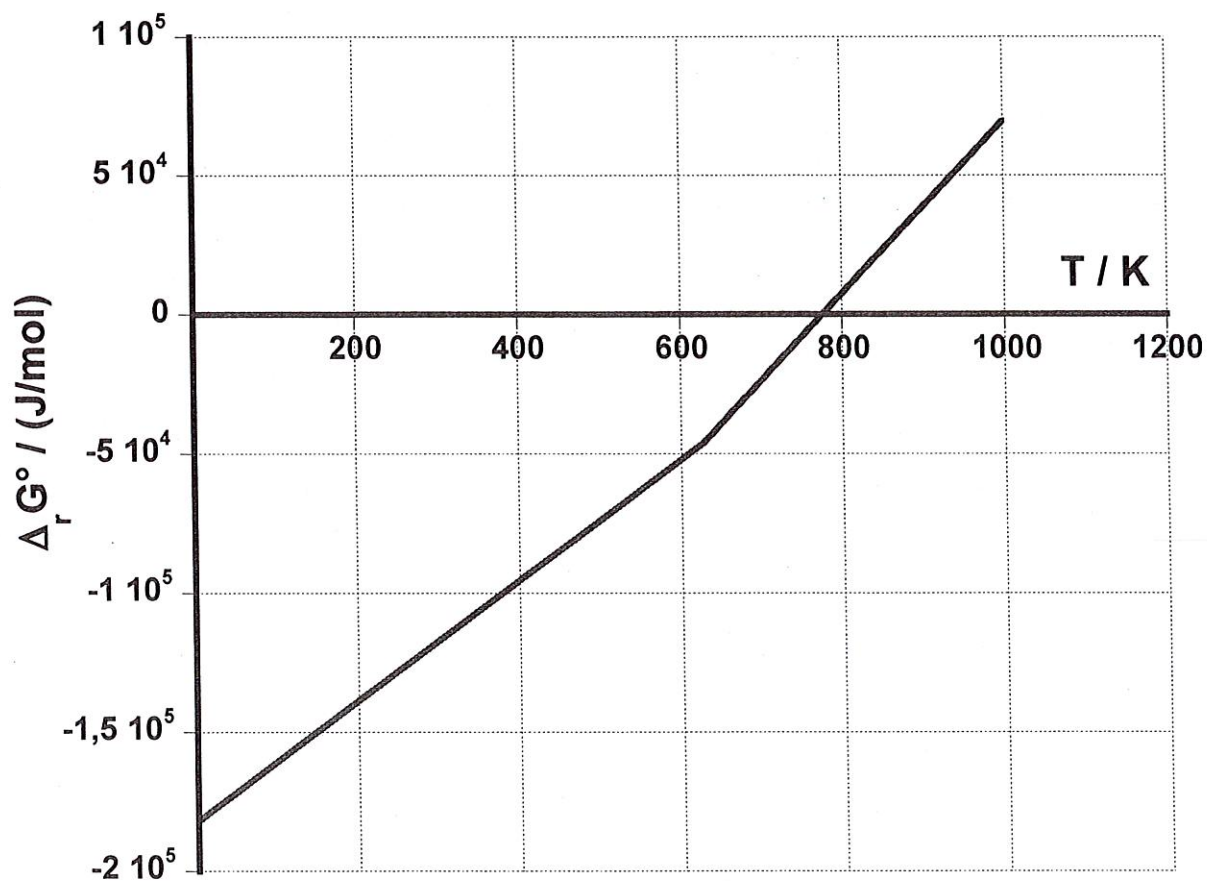


Figure : Diagramme d'Ellingham du mercure.