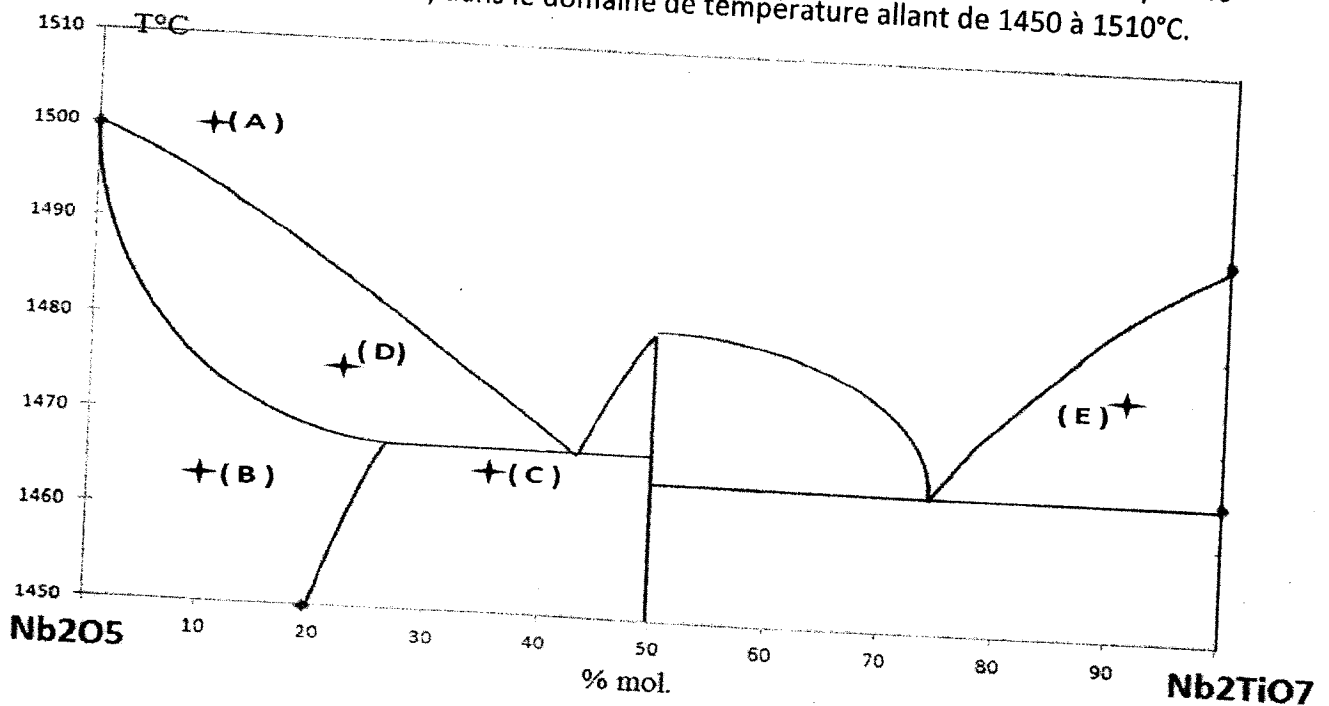


Nom	UNIVERSITE HASSAN II de Casablanca
Prénom	Faculté des Sciences Aïn Chock
N° Examen :	Département de Chimie
Lieu d'examen	SMC3 – 2015-2016

Examen de rattrapage (1h30) : Chimie Descriptive et Diagrammes binaires

I- La figure ci-dessous représente le diagramme de phases solide-liquide du système $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{TiO}_7$, établi à 1 atm, dans le domaine de température allant de 1450 à 1510°C.



1. Déterminer la formule du composé défini et préciser son mode de fusion.

.....

.....

.....

2. Indiquer la ou les phases présentes aux points A, B, C, D et E en précisant leur composition (% mol. Nb_2TiO_7).

.....

.....

.....

.....

.....

Partie descriptive

A- L'oxygène, les oxydes et l'eau oxygénée

1- Donner les deux formes moléculaires simples ne contenant que l'élément oxygène. Préciser les principales caractéristiques de ces deux molécules.

(2pt) 1/4chq { Les 2 formes moléculaires simples sont : O_2 et O_3
 - O_2 : molécule paramagnétique oxydant par le couple O_2/H_2O
 - O_3 : molécule diamagnétique oxydant fort & la pt. O_3/H_2O

2- a- L'oxygène se rencontre aux degrés : -2, -1, -1/2, -1/3, et 0. Donner les espèces représentatives de ces degrés d'oxydation avec le nom associé.

(2pt) 0,7/4chq O_2 : molécule d'oxygène degrés d'oxydation 0
 O^{2-} : ion oxyde O^{-1} : ion peroxyde $O^{-1/2}$: ion superoxyde
 O_3 : ion ozonide

b- Sous quelle forme est l'oxygène dans les oxydes métalliques ?

(1pt) Sous la forme d'oxyde métallique d'oxygène à la forme O^{2-}

3- Soit les oxydes suivants: K_2O , CaO , ZnO , Al_2O_3 , SO_2 , SO_3 , SiO_2 .

a- Classer ces oxydes en oxydes acides, basiques, amphotères, oxydants et réducteurs.

(2pt) 0,4/4chq Oxydes acides : SO_3 , SO_2 , SiO_2
 Oxydes basiques : K_2O , CaO
 Oxydes amphotères : Al_2O_3 , ZnO
 Oxydes oxydants : SO_3
 Oxydes réducteurs : SO_2

b- Compléter les réactions ci-dessous et nommer les produits obtenus.

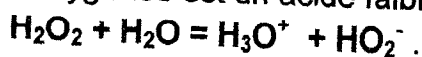
$NaAl_2O_2$ (2pt) 0,5/4chq { $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$ (ZnSO₄ sulfate de zinc)
 $Al_2O_3 + 2NaOH$ (en excès) $\rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$ ($NaAlO_2$ aluminat de Na)
 $SiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
 $SiO_2 + NaOH \rightarrow NaHSiO_3$ silicate de Na

4- L'eau oxygénée H_2O_2 peut réagir en solution aqueuse comme oxydant par le couple H_2O_2/H_2O ($E^\circ=1,77V$), ou comme réducteur par le couple O_2/H_2O_2 ($E^\circ=0,68V$).

a- Ecrire la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

(2pt) H_2O_2 oxydant : $H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$
 H_2O_2 réducteur : $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2e^- + 2H^+$
 dismutation de H_2O_2 : $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$

b- L'eau oxygénée est un acide faible par la réaction :

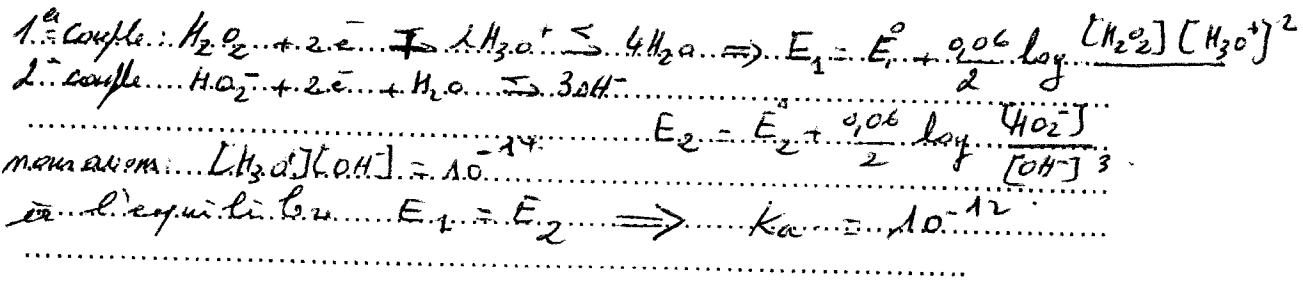


$K_a = \frac{[HO_2^-][H_3O^+]}{[H_2O_2]}$

Déterminer la constante d'acidité K_a à 25°C de cet acide.

Données : H_2O_2/H_2O ($E_1^\circ = 1,77V$), HO_2^-/OH^- ($E_2^\circ = 0,87V$) $K_i(H_2O) = 10^{-14}$

2pts



B- Dosage d'un oléum (mélange d'acide sulfurique et d'oxyde de soufre).

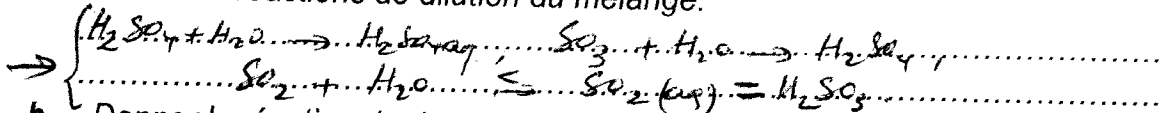
Une masse de **8,292 grammes** d'un mélange d'acide sulfurique, du dioxyde de soufre et de trioxyde de soufre, est diluée exactement dans **un litre** d'eau (solution S_0).

♦ Une première prise d'essai de **100ml** de la solution S_0 est dosée par une solution d'iode **$5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$** . L'équivalence est observée après addition de **60ml** de la solution d'iode.

♦ Une deuxième prise d'essai de **100ml** est neutralisée par une solution de NaOH **$5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$** . Le virage de la phénolphtaléine est obtenu après avoir versé **40,8ml** de NaOH.

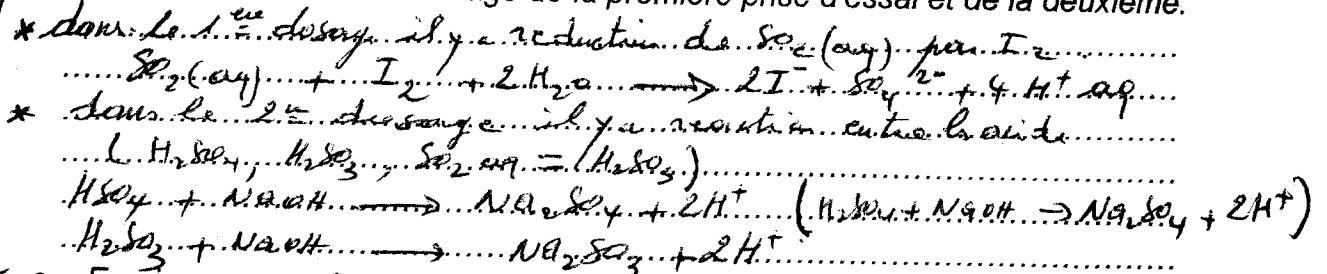
a- Ecrire les réactions de dilution du mélange.

2pts



b- Donner la réaction du dosage de la première prise d'essai et de la deuxième.

2pts



c- Exprimer en nombre de mole, la composition du mélange analysé.

(Poser x, y et z respectivement le nombre de mole de H_2SO_4 , de SO_2 et de SO_3).

3pts

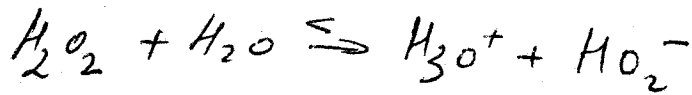
* la 1. prise d'essai donne le nombre de mole de $SO_2 = y = (60 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2}) \cdot 10 = 0,03$
 * la 2. prise d'essai donne le nombre de mole de l'acide en l'équivalence soit :
 $(40,8 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-1}) \cdot 10 = 2(x + y + z)$
 nous avons aussi la masse totale du mélange
 $(98x + 64y + 80z) = 8,292g$
 de ces équations, nous obtenons : $x = 0,034$; $y = 0,03$; $z = 0,038$

2/du

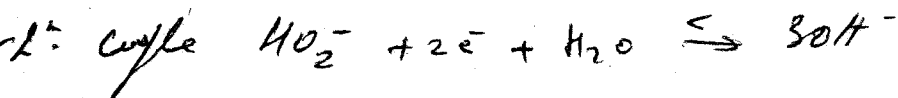
Données : masses atomiques en g/mol : S : 32 O : 16 H : 1

H_2SO_3 : diacide faible $E^\circ I_2/I^- = 0,56V$ $E^\circ SO_4^{2-}/SO_2(aq) = 0,17V$

question 4-b



$$K_a = \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HO}_2^-]}{[\text{OH}^-]^3}$$

en tenant compte du produit ionique de H_2O .

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_i}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HO}_2^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^3}{(K_i)^3}$$

à l'équilibre: $E_1 = E_2$

$$E_2^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]^3}{(K_i)^3} = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \log [\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$\Rightarrow \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{HO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \right)^{K_a} - \frac{0,06}{2} \log (10^{-14})^3 = E_1^0 - E_2^0$$

$$\Rightarrow \log K_a = \frac{-0,72}{0,06} \Rightarrow K_a = \underline{\underline{10^{-12}}}$$