

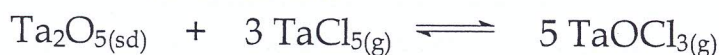
EXAMEN DE CHIMIE MINÉRALE

1^{er} SEMESTRE

- Il sera tenu compte de la clarté et du soin apportés à la rédaction de la copie.
- Cette épreuve comporte 3 pages.

EXERCICE 1 (6 points)

On considère la réaction suivante :



- 1) Calculer la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(298\text{K})$.
- 2) Etablir les relations donnant $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ en fonction de la température.
- 3) Dédire la relation donnant $\ln K^\circ(T)$ en fonction de la température.
- 4) Dans un récipient de 0,5 L on introduit 2,687 g de TaCl_5 et un excès de $\text{Ta}_2\text{O}_{5(\text{sd})}$. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint à 950 K, la pression est fixée à 1,318 bar. Calculer $K^\circ(950\text{K})$.
- 5) Calculer la variance du système à l'équilibre et interpréter le résultat obtenu.
- 6) Comment évolue l'état du système si :
 - 6-a) On élève la température.
 - 6-b) On introduit une faible quantité de $\text{Ta}_2\text{O}_{5(\text{sd})}$.
 - 6-c) On introduit une faible quantité d'argon à T et p constantes.

Données :

$$R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ atm.L.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} ; p^\circ = 1 \text{ bar} ;$$

$$\Delta_r C_p^\circ = -8,36 - 8,36.10^{-3} T \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}.$$

Espèces	$\Delta_f H^\circ_{298} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S^\circ_{298} \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$	$M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$
$\text{Ta}_2\text{O}_{5(\text{sd})}$	-2047	143,1	441,9
$\text{TaCl}_{5(\text{g})}$	-765	418	358,2
$\text{TaOCl}_{3(\text{g})}$	-783	362	303,3

EXERCICE 2 (5 points)

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide noté H_3A . Le document ci-dessous (Figure 1), donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées donnent le pourcentage de chacune des espèces contenant H_3A en fonction du pH.

- 1) Identifier chacune des courbes.
- 2) En déduire les constantes pK_{ai} relatives aux trois couples mis en jeu ($i = 1, 2$ et 3).
- 3) On donne : $pK_{a1} = 3,1$; $pK_{a2} = 4,8$ et $pK_{a3} = 6,4$. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de H_3A .
- 4) On prépare $V_0 = 250$ mL de solution en dissolvant dans de l'eau distillée $m_0 = 1,05$ g d'acide citrique monohydraté $[C_6H_8O_7 \cdot H_2O]$. La solution est agitée jusqu'à atteindre son état d'équilibre. On notera (S) cette solution à l'équilibre. On introduit dans (S) quelques gouttes d'hélianthine. Une coloration rose apparaît, ce qui montre que le pH de la solution (S) est inférieur à 3,1.

(a) Calculer la concentration C_0 .

(b) D'après le diagramme de répartition, quelles sont les formes acido-basiques de l'acide citrique dont la concentration est négligeable dans (S)?

(c) Ecrire l'équation chimique de la réaction responsable du fait que la solution (S) soit acide.

(d) Calculer le pH de la solution (S) à l'équilibre.

Données : $M(C) = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(O) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(H) = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

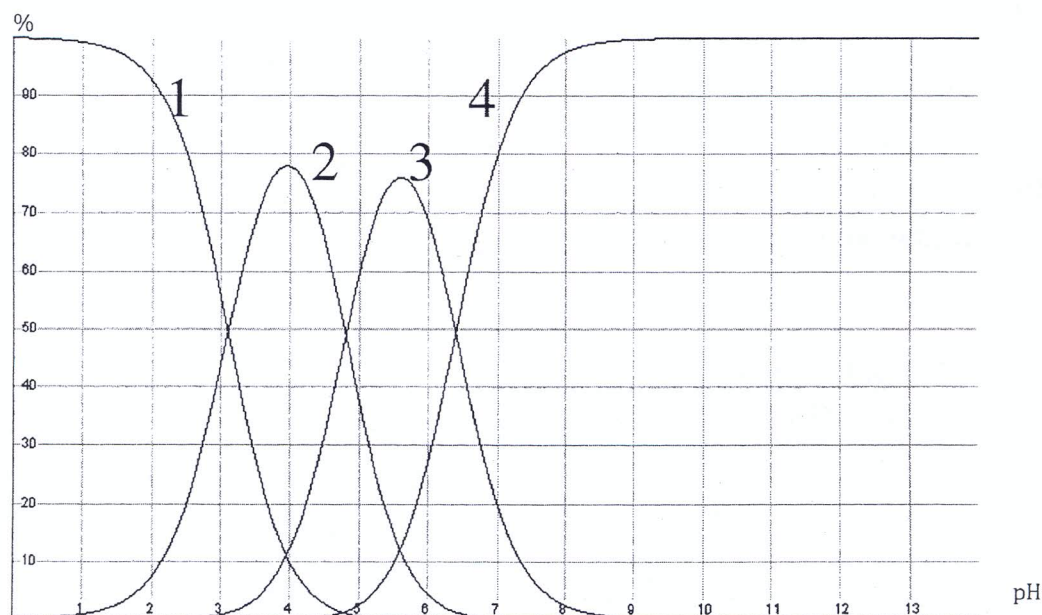
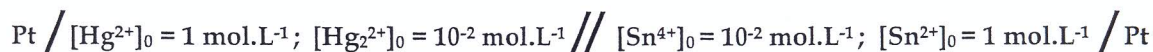


Figure 1. Diagramme de distribution des espèces de l'acide citrique (H_3A).

EXERCICE 3 (5 points)

On considère la pile suivante :



- 1-a) Déterminer le potentiel initial de chacune des électrodes.
- 1-b) En déduire la force électromotrice initiale.
- 2) Faire un schéma complet de fonctionnement de la pile.
- 3) Calculer la constante d'équilibre de la réaction et interpréter le résultat obtenu.
- 4) Déterminer la composition de la pile lorsqu'elle ne débite plus.

Données :

Couple (1) : $E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}) = 0,91 \text{ V}$; Couple (2) : $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$;

$(RT/F) \ln X = 0,06 \log_{10} X$.

EXERCICE 4 (4 points)

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$ est un hydroxyde amphotère peu soluble qui se dissocie suivant les réactions :



- 1) Calculer les constantes d'équilibre K_1 et K_2 de ces deux réactions.
- 2) On appelle «concentration (totale) en élément aluminium» la somme des concentrations en élément aluminium associées à toutes les espèces solubles. Ici : $[\text{C}] = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$.
- 2-a) Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$; soit $\text{pH} = \text{pH}_1$ pour une concentration en élément aluminium $[\text{C}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en négligeant la présence des ions complexes $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (hypothèse 2-a).
- 2-b) Vérifier cette hypothèse en évaluant leur concentration à $\text{pH} = \text{pH}_1$.
- 3-a) Calculer le pH de fin de redissolution du précipité ; soit $\text{pH} = \text{pH}_2$ pour une concentration en élément aluminium $[\text{C}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en négligeant la présence des ions Al^{3+} (hypothèse 3-a).
- 3-b) Vérifier cette hypothèse en évaluant leur concentration à $\text{pH} = \text{pH}_2$.
- 4) En déduire le diagramme d'existence de l'aluminium (III) en fonction du pH.

Données :

- Produit ionique de l'eau : $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad : pK_e = 14$

- Produits de solubilité : $\text{Al}(\text{OH})_3 \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \quad : pK_s = 32,5$

- Constante de formation : $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- \quad : \log(\beta) = 33,4$

Fin de l'énoncé.