

DEVOIR DE SYNTHÈSE DE CHIMIE MINÉRALE

1^{er} SEMESTRE

- Il sera tenu compte de la clarté et du soin apportés à la rédaction de la copie.

Consigne :

- Cette épreuve comporte 3 pages.

Notations :

- États des constituants physicochimiques :
(s) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux ; (aq) aqueuse.
- Les gaz sont considérés comme parfaits.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm. L. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\circ = 1 \text{ Bar}$.
- Concentration standard : $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Données numériques : À 298 K,

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- La constante de Nernst : $(RT/F) \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.
- Produit de solubilité :

$$K_s(\text{AgCl}_{(s)}) = 1,6 \cdot 10^{-10} ; K_s(\text{AgBr}_{(s)}) = 7,7 \cdot 10^{-13} ; K_s(\text{AgOH}_{(s)}) = 2,14 \cdot 10^{-8}.$$

$$\text{• Masse molaire (en g.mol}^{-1}\text{)} : M(\text{AgCl}_{(s)}) = 143,37 ; M(\text{AgBr}_{(s)}) = 187,77.$$

$$\text{• Constante de dissociation : } K_d(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-13} = 1/K_f.$$

$$\text{• Constantes d'acidité de } \text{H}_2\text{S} : K_{a1} = 10^{-7} \text{ et } K_{a2} = 10^{-12,8}.$$

$$\text{• Constante d'acidité de } (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) : K_a = 10^{-9,2}.$$

- Potentiel redox standard (à pH = 0) :

$$E_1^\circ = E_1^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V} ; E_2^\circ = E_2^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,69 \text{ V} ;$$

$$E_4^\circ = E_4^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} ; E_5^\circ = E_5^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}.$$





EXERCICE 1

Q1-a) Calculer la solubilité en g/L des composés suivants : AgCl et AgBr.

Q1-b) De ces deux composés, quel est le plus soluble dans l'eau ?

Q2) On ajoute une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) concentrée goutte à goutte à une solution aqueuse dont la concentration en ions Cl^- est de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et la concentration en ions Br^- est de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est celui précipitera en premier lieu ?

Q3) On ajoute une solution de NaOH ($C = 1 \text{ mol.L}^{-1}$) sur une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) de concentration $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Y'aura-il- précipitation de l'hydroxyde d'argent (AgOH) ?

Q4) Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde d'argent (AgOH).

EXERCICE 2

L'hydrogénosulfure d'ammonium $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)}$ se décompose selon l'équation :



Si on place une quantité de matière de $\text{NH}_4\text{HS}_{(s)}$ ($n_0 \text{ mol.}$) dans une enceinte réactionnelle de volume 1 Litre, dans laquelle on a fait le vide.

Q5) Calculer la variance de la réaction. Interpréter.

Q6-a) Donner la loi d'action de masse.

Q6-b) Calculer la constante d'équilibre K^θ . Interpréter.

Q7) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction à 298K. Interpréter.

Q8) Quelle sera la pression totale du gaz, qui règnera dans cette enceinte à 25°C , lorsque l'équilibre sera atteint.

Q9) Donner le diagramme de prédominance et l'allure de diagramme de distribution de H_2S .

EXERCICE 3

On considère les couples d'oxydoréduction ci-dessous :



Q10) Ecrire les équations des demi-réactions correspondant aux deux couples redox et donner l'expression de l'enthalpie libre standard de chaque couple.

Q11) Calculer le potentiel standard (E_3°) du couple : $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

Q12) Quel dispositif expérimental (schéma) permettrait de mesurer E_3° .

Q13) Ecrire la réaction bilan (I) entre l'ion permanganate MnO_4^- (Couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) et l'eau (Couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).

Q14) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction Bilan (I). Commenter.

Q15) Calculer la constante d'équilibre (K°) de la réaction Bilan (I). Commenter.

Q16) On fabrique à l'air libre, sous une pression d'une atmosphère, une solution de permanganate de potassium (KMnO_4) de concentration $[\text{MnO}_4^-]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, à $\text{pH} = 0$. On prendra le pourcentage de dioxygène dans l'air à 20% ($P(\text{O}_2) = 0,2 \text{ Bar}$).

Q16-a) Donner la loi d'action de masse de l'équilibre de la réaction bilan (I).

Q16-b) Calculer la concentration en ions permanganate (MnO_4^-) dans la solution en équilibre de la réaction bilan (I).

EXERCICE 4

On mélange dans 1 Litre total de solution, 10^{-1} mol de sulfate de cuivre (CuSO_4) et $4 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ d'ammoniac (NH_3). Il se forme un complexe tétraammine cuivre (II).

Q17-a) Donner l'équation de la réaction de formation du complexe tétraammine cuivre (II) de constante de formation K_f .

Q17-b) Déterminer la composition de la solution. On négligera la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

Q18-a) Donner l'équation de la réaction de l'attaque acide (H_3O^+) de HNO_3 sur le complexe tétraammine cuivre (II) de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Q18-b) Déterminer l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction (K°) en fonction de $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ et K_f .

Q18-c) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction (K°).

Q18-d) Pour quel pH, par ajout d'acide nitrique (HNO_3), ce complexe sera-t-il détruit à 50%.

Fin de l'énoncé

