

DEVOIR DE CONTROLE DE CHIMIE MINERALE

Consigne :

- Cette épreuve comporte 2 pages.
- On suppose que les enthalpies molaires standard des changements d'états physiques sont indépendantes de la température.
- Les volumes molaires des phases condensés sont négligeables devant celui de la phase gazeuse.

Notations :

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

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm. L. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\theta = 1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ mmHg}$.
- Concentration standard : $C^\theta = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- On prendra : $(RT/F) \ln(x) = 0,06 \log_{10}(x)$ en V à 298K.
- Potentiels standard à 298K : $E^\theta(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ et $E^\theta(\text{H}^+(\text{aq})/\text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$.

EXERCICE 1

On considère les équilibres de changement d'état du corps pur (X) sous plusieurs phases (Solide, Liquide et Vapeur).

Q1-a) Montrer que la pression de vapeur saturante de (X) liquide est une fonction de la température de type : $\log_{10}(P^\sigma_{\text{liq}}) = A - B (1/T)$. Dans cette expression la pression est exprimée en mmHg, la température en Kelvin et A, B sont deux constantes.

Q1-b) Sachant que : $A = 8,73$ et $B = 18026$. Calculer l'enthalpie molaire standard de vaporisation ($\Delta_{\text{vap}}H_m^*$) et la température d'ébullition standard (T_{eb}^θ) de (X).

Q2) Les expressions de vapeur saturante de (X) solide sont données à deux températures :

T (en K)	800	1200
$\log_{10}(P^\sigma_s)$	- 14,5	- 6,3

Q2-a) Sachant que la pression de vapeur saturante de (X) solide est une fonction de la température de type : $\log_{10}(P^\sigma_s) = C - D (1/T)$. Calculer les deux constantes C et D.

Q2-b) Calculer l'enthalpie molaire standard de sublimation ($\Delta_{\text{sub}}H_m^*$) et de fusion ($\Delta_{\text{fus}}H_m^*$) du corps pur (X).

Q3) Déterminer les coordonnées du point triple du corps pur (X).

Q4) Sachant que la densité du corps pur (X) solide vaut 5,3 et que celle de (X) liquide vaut 5,1.

Q4-a) Donner l'allure du diagramme de phase du corps pur (X) dans le plan (T, P).

Q4-b) Indexer le diagramme de phase en précisant les points particuliers.

EXERCICE 2

Le diagramme ci-dessous donne le diagramme potentiel-pH de l'élément cadmium (Cd) à 25°C pour une concentration de tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces utilisées pour construire ce diagramme sont : $\text{Cd}_{(\text{s})}$; $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$; $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^{-}_{(\text{aq})}$.

Q5-a) Déterminer le nombre d'oxydation du cadmium dans chaque espèce.

Q5-b) Classer dans un tableau les espèces par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH.

Q6) Identifier les espèces A, B, C, et D du diagramme en indiquant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou prédominance.

Q7) Calculer le produit de solubilité (K_s) de l'hydroxyde de cadmium : $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

Q8-a) Écrire l'équation - bilan de la réaction de formation de $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^{-}_{(\text{aq})}$ à partir du solide $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et les ions HO^{-} .

Q8-b) Calculer la constante de formation (K_f) de $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^{-}_{(\text{aq})}$.

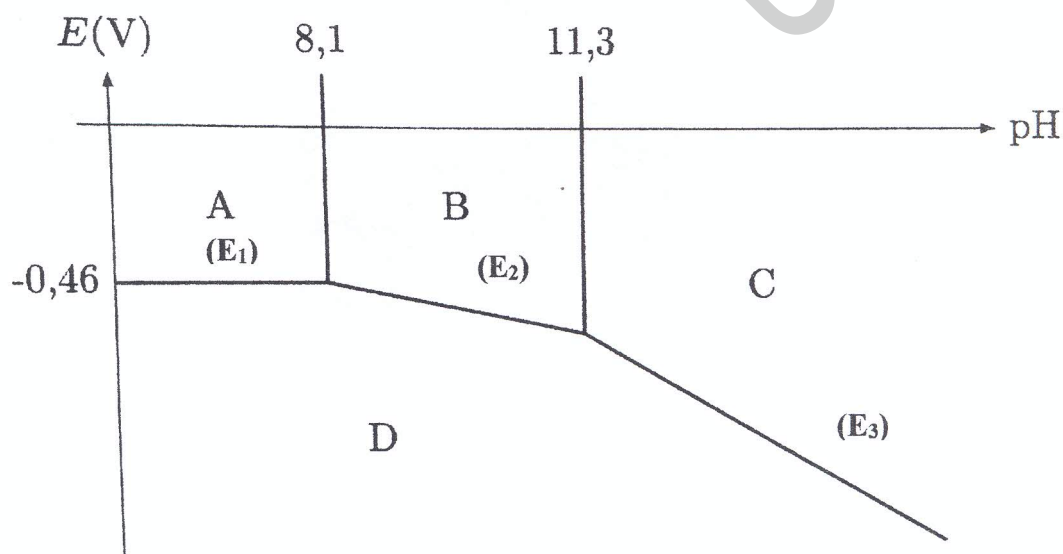
Q9) Dédire du diagramme les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation.

Q10) Déterminer le potentiel standard $E_1^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$.

Q11) Écrire les demi-équations redox des différents couples mis en jeu $[\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Cd}_{(\text{s})}]$ et $[\text{Cd}(\text{OH})_3^{-}_{(\text{aq})}/\text{Cd}_{(\text{s})}]$ et exprimer leurs potentiels (E_2 et E_3) en fonction de pH si nécessaire.

Q12-a) Écrire les équations et les potentiels (E_a et E_b) du domaine de stabilité de l'eau ($p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$).

Q12-b) Le cadmium est-il stable en solution aqueuse ?



Q4-a) Donner l'allure du diagramme de phase du corps pur (X) dans le plan (T, P).

Q4-b) Indexer le diagramme de phase en précisant les points particuliers.

EXERCICE 2

Le diagramme ci-dessous donne le diagramme potentiel-pH de l'élément cadmium (Cd) à 25°C pour une concentration de tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Les espèces utilisées pour construire ce diagramme sont : $\text{Cd}_{(\text{s})}$; $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$; $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^{-}_{(\text{aq})}$.

Q5-a) Déterminer le nombre d'oxydation du cadmium dans chaque espèce.

Q5-b) Classifier dans un tableau les espèces par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH.

Q6) Identifier les espèces A, B, C, et D du diagramme en indiquant s'il s'agit d'un domaine d'existence ou prédominance.

Q7) Calculer le produit de solubilité (K_s) de l'hydroxyde de cadmium : $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

Q8-a) Écrire l'équation - bilan de la réaction de formation de $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^{-}_{(\text{aq})}$ à partir du solide $\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et les ions HO^{-} .

Q8-b) Calculer la constante de formation (K_f) de $\text{Cd}(\text{OH})_3^{-}_{(\text{aq})}$.

Q9) Dédurre du diagramme les domaines d'immunité, de corrosion et de passivation.

Q10) Déterminer le potentiel standard $E_1^{\circ}(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$.

Q11) Écrire les demi-équations redox des différents couples mis en jeu $[\text{Cd}(\text{OH})_{2(\text{s})}/\text{Cd}_{(\text{s})}]$ et $[\text{Cd}(\text{OH})_3^{-}_{(\text{aq})}/\text{Cd}_{(\text{s})}]$ et exprimer leurs potentiels (E_2 et E_3) en fonction de pH si nécessaire.

Q12-a) Écrire les équations et les potentiels (E_a et E_b) du domaine de stabilité de l'eau ($p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$).

Q12-b) Le cadmium est-il stable en solution aqueuse ?

