

DEVOIR DE SYNTHÈSE DE CHIMIE MINÉRALE

1^{er} SEMESTRE

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 : $p^0 = 1 \text{ Bar}$.
- Concentration standard : $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

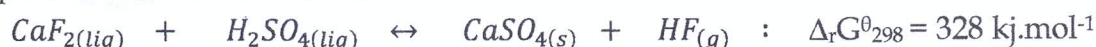
Données numériques : À 298 K,

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- La constante de Nernst : $(RT/F) \ln X = 0,06 \log_{10} X$.
- Constante de dissociation : $pK_d(\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}) = 28,6 = 1/K_f$.
- Constante d'acidité : $pK_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,7$.
- Constante d'acidité : $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,3$.
- Produit de solubilité : $K_s(\text{CaF}_2(\text{s})) = 3,9 \cdot 10^{-11}$.
- Potentiel redox standard (à pH = 0) :

$$E_1^0 = E_1^0(\text{Cu}^+/\text{Cu}(\text{s})) = 0,52 \text{ V} ; E_{\text{HClO}^-/\text{Cl}^-}^0 = 1,49 \text{ V} ; E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}_\text{s}}^0 = -0,29 \text{ V}.$$

EXERCICE 1

Une synthèse industrielle du fluorure d'hydrogène (HF) s'effectue selon l'équation de la réaction suivante :



Q1) Calculer la variance de la réaction. Commenter le résultat.

Q2-a) Donner la loi d'action de masse.

Q2-b) Calculer la pression de HF à l'équilibre à 298 K.

Q2-c) Déterminer la composition de HF_(g) à l'équilibre dans une enceinte réactionnelle de volume 1 Litre, dans laquelle on a fait le vide.

Q3) Donner le diagramme de prédominance et l'allure de diagramme de distribution de HF.

Q4) Calculer le pH de HF pour une concentration de $C_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

EXERCICE 2

Le fluorure de calcium (CaF₂) est très peu soluble dans l'eau.

Q5-a) Exprimer la solubilité (s) de CaF₂ en fonction de [F⁻].

Q5-b) Calculer la solubilité (s) de CaF₂ dans l'eau en négligeant le caractère acido-basique de l'ion F⁻.

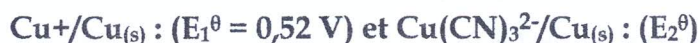
Q5-c) On considère à 25°C, 1 Litre d'une solution aqueuse contenant initialement de chlorure de calcium (CaCl₂) à la concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute une faible quantité d'une solution contenant des ions fluorures (F⁻) à la concentration de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Indiquer s'il y aura dépôt de précipitation de CaF_{2(s)} ou non ?

Q6-a) Sous l'effet du pH de la solution, la solubilité de CaF₂ peut varier. En effet, l'ion fluorure (F⁻) est une entité à caractère basique issue de l'acide faible (HF). Exprimer la solubilité s' ($s' = \frac{1}{2}([F^-] + [HF])$) de CaF₂ en fonction de pH, $K_s(\text{CaF}_2)$ et $\text{p}K_a(\text{HF}/\text{F}^-)$.

Q6-b) Calculer la solubilité (s') à pH = 1 et pH = 3,7. Commenter le résultat.

EXERCICE 3

On considère les couples d'oxydo-réduction ci-dessous :



Q7-a) Ecrire les équations des demi-réactions correspondant aux deux couples redox et donner l'expression de l'enthalpie libre standard de chaque couple.

Q7-b) Donner l'expression du potentiel de Nernst de chaque couple (E_1 et E_2).

Q7-c) Ecrire la réaction bilan (I) entre l'ion Cu^+ (Couple $\text{Cu}^+/\text{Cu}_{(s)}$) et Cu (Couple $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}/\text{Cu}_{(s)}$) et donner l'expression de la constante d'équilibre (K^θ).

Q8) Donner l'équation de la réaction de formation du complexe $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ et la constante de formation K_f .

Q9) Calculer le potentiel standard (E_2^θ) à l'équilibre électrochimique des deux couples rédox.

Q10) Quel est l'influence de la complexation sur le pouvoir oxydant de $\text{Cu}_{(s)}$.

Q11) Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction Bilan (I). Commenter le résultat.

EXERCICE 4

On étudie une pile avec les deux demi-cellules suivantes (à 298 K) :

$\text{Co}_{(s)}/\text{Co}^{2+}(10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) // \text{H}^+(10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}) ; \text{HClO}(10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}) ; \text{Cl}^-(10^{-1} \text{ mol.L}^{-1})/\text{Pt}_{(s)}$

Q12-a) Ecrire les équations de demi-réactions correspondantes aux deux couples redox et calculer le potentiel de chaque couple.

Q12-b) Donner le schéma de la pile en question en précisant la polarité de ses pôles.

Q12-c) Donner la réaction globale de la pile et calculer sa constante d'équilibre, Commenter le résultat.

Q12-d) Calculer la valeur de la force électromotrice (f.e.m.) de cette pile et en déduire la valeur de l'enthalpie libre de cette réaction.

Q13) On ajoute dans le compartiment droit de la pile une solution de base contenant des ions HO^- . Cela entraîne une transformation progressive des ions HClO en ions ClO^- .

Q13-a) Ecrire l'équation de la réaction entre HClO et HO^- .

Q13-b) Déterminer le nouveau couple redox qui apparaît dans ce compartiment

Q14) La valeur de pH de ce compartiment est maintenue 10.

Q14-a) Réécrire la demi-équation redox en tenant compte du nouveau couple.

Q14-b) Calculer le potentiel redox de ce couple à pH = 10 à partir de $E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0$.

Q14-c) En utilisant les potentiels calculés pour les deux demi-cellules, déterminer la nouvelle force électromotrice (f.e.m.) de la pile.

Q14-d) Commenter l'effet du changement de pH sur la f.e.m. de la pile.

Q15-a) Etablir l'expression du potentiel standard de couple $E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0$ en fonction de pK_a et $E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}^0$.

Q15-b) Calculer le potentiel standard du couple $E_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}^0$.

Fin de l'énoncé