

DEVOIR DE SYNTHESE DE CHIMIE MINERALE

1^{er} SEMESTRE

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

EXERCICE 1

On étudie la pile constituée par les deux demi-piles suivantes :

► demi-pile (1) : Electrode de platine plongeant dans un mélange d'ions MnO_4^- (10^{-1} mol.L $^{-1}$) et d'ions Mn^{2+} (10^{-2} mol.L $^{-1}$). Le pH de cette solution est 2.

► demi-pile (2) : Electrode de platine plongeant dans un mélange d'ions Sn^{2+} (10^{-2} mol.L $^{-1}$) et d'ions Sn^{4+} (10^{-2} mol.L $^{-1}$). Le pH de cette solution est 0.

1) Donner l'expression du potentiel normal apparent pour le couple ($\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$).

2) Déterminer le potentiel de chaque électrode.

3) Déterminer les polarités de la pile ainsi constituée.

4) Calculer la f.e.m de cette pile.

5) Sans modifier le compartiment G, on ajoute dans le compartiment D de l'hydroxyde de sodium (NaOH) de façon à avoir une concentration en HO^- égale à 1 mol.L $^{-1}$.

5-a) Que se passe-t-il ?

5-b) Calculer la nouvelle valeur de la f.e.m. de la pile.

6) On se propose de doser à pH = 0, une solution de Sn^{2+} par une solution de permanganate de potassium.

6-a) Ecrire l'équation de la réaction.

6-b) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.

6-c) Déterminer la composition du système à l'équilibre.

Données : $E_1^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51$ V à pH = 0 ; $E_2^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15$ V à pH = 0 ;

Le produit de solubilité de $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$: $K_s = 1,9 \cdot 10^{-13}$; $(RT/F) \ln X = 0,06 \log_{10} X$.

EXERCICE 2

L'hydroxyde d'aluminium solide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) est pratiquement insoluble ($\text{p}K_s = 33$). Cet hydroxyde est introduit dans l'eau pure.

1-a) Calculer la solubilité (S_1) de l'hydroxyde d'aluminium (III).

1-b) Calculer le pH de la solution puis la nouvelle solubilité (S_2).

1-c) Pour une solution saturée, Exprimer $\log_{10}([\text{Al}^{3+}])$ en fonction du pH.

2) L'hydroxyde d'aluminium est pratiquement comme l'ion Al^{3+} peuvent conduire au complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ dont la constante de dissociation globale est $\text{p}K_d = 35$.

2-a) Donner l'équation de la réaction de dissociation globale de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

2-b) Pour une solution saturée, Exprimer $\log_{10}([\text{Al}(\text{OH})_4]^-)$ en fonction du pH.

2-c) L'expression de la solubilité totale est donnée par : $S = [\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

A quel pH la solubilité est-elle minimale ?

EXERCICE 3

La silice pure $\text{SiO}_2(\text{sd})$ se dissout dans l'eau selon l'équilibre :

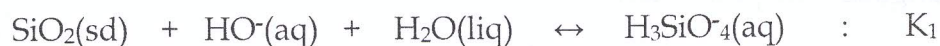


La forme dissoute de la silice $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ est associée aux constantes successives d'acidité : $K_{a1} = 10^{-9,5}$ et $K_{a2} = 10^{-12,6}$.

1) Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute ($\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$).

2) Sachant que le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 7 et 8, quelle est la forme prédominante en solution de la silice ?

3) Pour une solution dont le pH est compris entre 10 et 12, l'équation de dissolution de la silice ($\text{SiO}_2(\text{sd})$) en milieu basique ($\text{HO}^-(\text{aq})$) s'écrit :



Calculer la constante K_1 de cet équilibre en fonction de K , K_{a1} et K_e .

4) Pour une solution dont le pH est compris entre 13 et 14 :

4-a) Quelle est la forme prédominante en solution de la silice ?

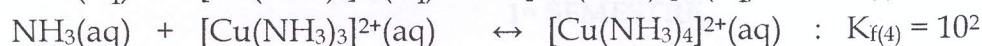
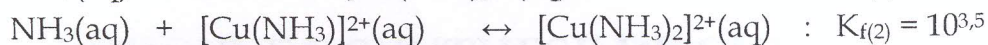
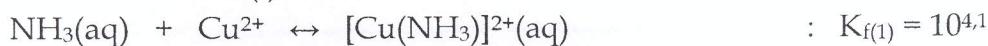
4-b) Ecrire l'équation bilan de dissolution de la silice (en milieu basique).

4-c) Calculer la constante K_2 de cet équilibre en fonction de K , K_{a1} , K_{a2} et K_e .

EXERCICE 4

Etude de la formation du complexe tetra-ammine cuivre (II) : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

On étudie les complexes successifs de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. On donne les équilibres successifs de formations $K_f(i)$:



1-a) Ecrire l'équilibre de formation globale du complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ à partir de l'ammoniac (NH_3) et du cuivre (Cu^{2+}).

1-b) Donner l'expression de la constante globale de formation notée β en fonction de $K_{f(1)}$; $K_{f(2)}$; $K_{f(3)}$ et $K_{f(4)}$.

1-c) Calculer β .

2) Déterminer les valeurs des constantes successives de dissociations des complexes du cuivre ($K_{d(1)}$; $K_{d(2)}$; $K_{d(3)}$ et $K_{d(4)}$).

3) Tracer le diagramme de prédominance des complexes successifs.

4) Par analogie avec ce qui a été fait dans le chapitre acide-base : Un diagramme de distribution d'un complexe est un graphique sur lequel on représente le % de la concentration de chaque ion en fonction de pL (ici $p(\text{NH}_3)$). En s'appuyant sur le diagramme de prédominance : Associer chaque ion à sa courbe de distribution [de (1) à (5)] à partir du graphique présenté ci-dessous (Figure EX. 4).

5) Déterminer graphiquement les valeurs des constantes successives de dissociations des complexes du cuivre ($pK'_{d(1)}$; $pK'_{d(2)}$; $pK'_{d(3)}$ et $pK'_{d(4)}$).

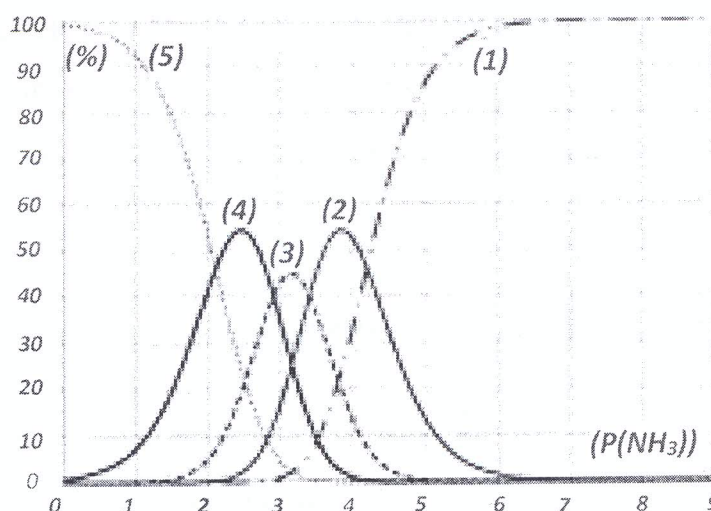


Figure (EX. 4) : Diagramme de distribution des différents complexes successifs du cuivre (Cu^{2+}) avec l'ammoniac (NH_3).

Fin de l'énoncé