

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.
- Les gaz sont considérés comme parfaits.

Constantes physiques :

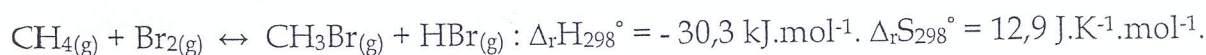
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\circ = 1\text{bar}$.
- Concentration standard : $C^\circ = 1\text{mol.L}^{-1}$.

Données numériques : À 298 K,

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- Potentiel redox standard (à $\text{pH} = 0$) :

$$E_1^\circ (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}) = 1,33\text{V} \text{ et } (E_2^\circ (\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_3^-(\text{aq})) = 0,17\text{V}).$$

- La constante de Nernst : $(RT/F) \ln 10 = 0,06\text{V}$.
- Produit solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$: $K_s = 2 \cdot 10^{-39}$.
- Constante d'acidité du complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: $\text{pK}_{a1} = 2,2$ et $\text{pK}_{a2} = 3,4$.
- Réaction :



EXERCICE 1

La déchromatation consiste en une réaction de réduction des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ à l'aide des ions bisulfite $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$. Cette réaction se fait en milieu acide.

- 1) Donner le degré d'oxydation du chrome (Cr) et du soufre (S) dans chaque entité chimique et pour les deux couples Rédox ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}$ et $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-(\text{aq})$).
- 2) Écrire les demi-équations électroniques et les expressions du potentiel de Nernst associées aux couples : ($E_1 : \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}$) et ($E_2 : \text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_3^-(\text{aq})$).
- 3) En déduire la Réaction Bilan d'oxydo-réduction (I).
- 4) Calculer la constante d'équilibre (K°) associée à cette réaction (I).
- 5) Schématiser les cellules électroniques qui permettent de déterminer les potentiels standard d'électrode (E_1° et E_2°), en précisant les concentrations et en indiquant la polarité des électrodes.
- 6) Schématiser la pile en précisant la polarité des électrodes, le sens de déplacement des électrons et le sens de circulation du courant.

EXERCICE 2

Le fer est un élément essentiel à la vie. Cependant, il peut aussi devenir toxique pour les cellules en cas d'accumulation. De nombreuses maladies sont liées à l'homéostasie du fer. Une stratégie thérapeutique consiste à utiliser des chélateurs du fer pour lutter contre les maladies liées à la surcharge en fer. Récemment, plusieurs ligands du fer ont été proposés pour traiter certains cancers et des maladies neurodégénératives (Parkinson, Alzheimer).

- 1-a) Donner la configuration électronique de l'élément Fer (Fe) dans son état fondamental ($Z = 26$), ainsi que celles des ions (Fe^{2+} et Fe^{3+}).
- 1-b) Indiquer la position du Fer dans le tableau périodique.
- 2) L'hydroxyde de Fer $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ est très peu soluble dans l'eau.
 - 2-a) Calculer la solubilité de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ dans l'eau pure.
 - 2-b) Calculer le pH de la solution saturée en $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.
- 3) Calculer le pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, pour une concentration initiale en Fe^{3+} de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 4) Le Fe(III) en solution aqueuse forme un complexe hexaaqua fer(III) : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$, préciser sa géométrie.
- 5) Expliquer pourquoi cette espèce $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$ possède des propriétés acides dans l'eau.
- 6) En solution aqueuse, le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$ se comporte comme un diacide (AH_2). Écrire les deux réactions acido-basiques correspondantes.
- 7) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$.
- 8) La quantité de fer soluble est trop faible pour le fonctionnement des cellules. Le fer est donc solubilisé par des protéines, comme la transferrine, ou par des molécules de faible poids moléculaire, appelées sidérophores.
- 8-a) Calculer la concentration en Fe^{3+} libre, pour une concentration totale en Fe(III) de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, à $\text{pH} = 7$ dans le sérum.
- 8-b) En déduire la concentration en Fe^{3+} liée $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]$, à $\text{pH} = 7$ dans le sérum.
- 9) Calculer la valeur minimale de la constante de formation K_f du complexe FeL ($\text{Fe}^{3+} + \text{L}^{3-} \leftrightarrow \text{FeL}$), permettant de solubiliser tout le Fe(III) contenu dans le sérum à l'aide d'un ligand noté L^{3-} , de concentration $2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7$.

EXERCICE 3

Le bromométhane est utilisé comme nématoïde et pesticide. L'équation-bilan de sa réaction de synthèse est : $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{Br}(\text{g}) + \text{HBr}(\text{g})$
 Dans un réacteur initialement vide on introduit 10 mol de méthane et 10 mol de dibrome. On opère à la température de 25°C et à la pression maintenue constante. La réaction a lieu en phase gazeuse. Les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.

- 1) Calculer la variance associée à cet équilibre. Commenter.
- 2) Calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 298 K. Conclure.
- 3) Calculer la constante de cet équilibre (K_{298°) à 25°C . Conclure.
- 4) Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?
- 5) On admet que l'enthalpie est indépendante de la température. Calculer la constante d'équilibre (K_{800°) à 527°C .

Fin de l'énoncé