

---

## DEVOIR DE SYNTHESE DE CHIMIE MINERALE

1<sup>er</sup> 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 :  
(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux ; (aq) aqueuse.
- Les gaz sont considérés comme parfaits.

### Constantes physiques :

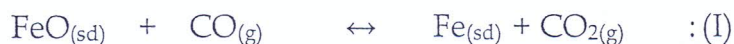
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0,082 \text{ atm. L. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- Pression standard :  $p^\circ = 1 \text{ bar}$ .
- Concentration standard :  $C^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### Données numériques : À 298 K,

- Produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$ .
- Potentiel redox standard (à pH = 0) :  
 $E_1^\circ(\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Pb}_{(\text{sd})}) = -0,13 \text{ V}$  et  $(E_2^\circ(\text{PbO}_{2(\text{sd})} / \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}) = 1,45 \text{ V})$ .
- La constante de Nernst :  $(RT/F) \ln 10 = 0,06 \text{ V}$ .
- Produit solubilité de  $\text{PbSO}_{4(\text{sd})}$  :  $pK_s = 7,8$ .

## EXERCICE 1

On considère la réaction suivante :



Les constantes d'équilibre  $K_p$  de la réaction (I) à  $T_1 = 600^\circ\text{C}$  et  $T_2 = 1000^\circ\text{C}$ , respectivement égales à 0,9 et 0,396.

1-a) Calculer la variance du système à l'équilibre et interpréter le résultat obtenu.

1-b) Peut-on choisir arbitrairement :

(i) La fraction molaire de  $\text{CO}_{(\text{g})}$  et la fraction molaire de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  ?

(ii) La fraction molaire de  $\text{CO}_{(\text{g})}$  et la pression partielle de  $\text{CO}_{(\text{g})}$  ?

1-c) Que se passe-t-il si on augmente la pression ?

1-d) Que se passe-t-il si on ajoute un gaz inerte à température et pression constantes?

2) Donner la loi d'action de masse.

3) Calculer  $\Delta_r H^\circ$ ,  $\Delta_r G^\circ(T_1)$  et  $\Delta_r S^\circ(T_1)$  à  $T_1 = 600^\circ\text{C}$ . On suppose que la variation d'enthalpie standard  $\Delta_r H^\circ$  est indépendante de la température.

4) Calculer les fractions molaires de  $\text{CO}_{(\text{g})}$  et de  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  présents dans la phase gazeuse à  $T_1 = 600^\circ\text{C}$ .

## EXERCICE 2

L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) est considéré comme un diacide Fort.

1) Calculer le pH d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,7 mol.L<sup>-1</sup>).

2) On donne :  $\text{pK}_{a1} = -3$  ;  $\text{pK}_{a2} = 1,9$ . Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques relatives à l'acide sulfurique.

3) Donner l'allure du diagramme de distribution de l'acide sulfurique.

4) Calculer la solubilité de  $\text{PbSO}_{4(\text{sd})}$  dans l'eau pure.

5) Calculer la solubilité de  $\text{PbSO}_{4(\text{sd})}$  dans une solution de  $\text{PbCl}_2$  (1 mol.L<sup>-1</sup>).  
Interpréter.

6) On considère la pile suivante :

(1) :  $\text{Pb}_{(\text{sd})} / \text{PbSO}_{4(\text{sd})}$  (1 mol.L<sup>-1</sup>) //

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,7 mol.L<sup>-1</sup>) ;  $\text{PbSO}_{4(\text{sd})}$  (1 mol.L<sup>-1</sup>) ;  $\text{PbO}_{2(\text{sd})} / \text{Pb}_{(\text{sd})}$  : (2)

Le plomb à droite n'intervient que comme conducteur électrique, le couple mis en jeu est de type Pb(IV)/Pb(II).

**6-a)** Ecrire les équations des demi-réactions correspondant aux deux couples redox [(1) : (Pb<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> / Pb<sub>(sd)</sub>) et (2) : (PbO<sub>2(s)</sub> / Pb<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>)] et calculer le potentiel de Nernst de chaque couple (E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>).

**6-b)** Calculer la force électromotrice ΔE de la pile.

**6-c)** Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydo-réduction qui a lieu.

**6-d)** Calculer la constante d'équilibre (K°) associée à cette réaction. Interpréter.

### EXERCICE 3

On considère la pile suivante :

**(1) :** Ag<sub>(sd)</sub> / AgNO<sub>3(s)</sub> (4.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>) + KCN (4.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>) //

AgNO<sub>3(s)</sub> (4.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>) / Ag<sub>(sd)</sub> : **(2)**

Les concentrations indiquées sont les concentrations introduites en solution, pas nécessairement égales aux concentrations à l'équilibre.

**1)** Donner la structure électronique, la position dans le tableau de classification périodique et la famille de l'atome d'argent (<sup>47</sup>Ag) à l'état fondamental.

**2-a)** Quelle serait la force électromotrice (ΔE) de la pile en absence des ions CN<sup>-</sup>.

**2-b)** Préciser le rôle de chacune des électrodes (1) et (2).

**3-a)** En présence des ions CN<sup>-</sup>; Justifier qualitativement que la complexation des ions argent dans le compartiment (1) va changer cette force électromotrice.

**3-b)** Donner l'équation de la réaction de formation de l'ion complexe [Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>].

**3-c)** La mesure de sa force électromotrice fournit ΔE' = 1,08 V. Calculer la constante de formation de l'ion complexe [Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>].

**4)** Schématiser la pile en précisant la polarité des électrodes, le sens de déplacement des électrons et le sens de circulation du courant.

*Fin de l'énoncé*