

EXAMEN DE CHIMIE MINÉRALE

1^{er} SEMESTRE

-
- Il sera tenu compte de la clarté et du soin apportés à la rédaction de la copie.
 - Cette épreuve comporte 3 pages.
-

EXERCICE 1

On se propose d'étudier l'effet de l'ion commun et de la complexation sur la variation de la solubilité de AgBr.

- 1) Calculer la solubilité de AgBr dans l'eau pure.
- 2) Calculer la solubilité de AgBr dans une solution de AgNO₃ (10⁻² mol.L⁻¹). Interpréter.
- 3) Calculer la solubilité de AgBr dans une solution de NH₃ (1 mol.L⁻¹). Interpréter.
- 4) Quelle doit être la concentration de NH₃ pour dissoudre le précipité obtenu à partir d'une solution 10⁻³ mol.L⁻¹ en AgBr ?

Données :

- Le produit de solubilité de AgBr à 25°C : $K_s(\text{AgBr}) = 10^{-16,08}$.
- La constante de formation de (Ag(NH₃)₂)⁺ à 25°C : $K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+ = 10^{7,4}$.

EXERCICE 2

On se propose d'étudier une pile électrochimique dont la représentation est donnée par :



On dispose d'une solution de Zn²⁺ de concentration 10⁻¹ mol. L⁻¹, d'une solution de Cu²⁺ de concentration 10⁻¹ mol. L⁻¹ et de lames métalliques en zinc et en cuivre.

- 1) Ecrire les équations des demi-réactions correspondant aux deux couples redox et calculer le potentiel de chaque couple.

2) On réalise avec ces éléments une pile.

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

2-b) Le pont salin est une solution de KCl. Quel est son rôle et comment les ions du sel KCl migrent-ils lors du fonctionnement de la pile ?

2-c) Ecrire l'équation bilan de la réaction se produisant lors du fonctionnement de la pile.

2-d) Calculer la force électromotrice initiale de la pile.

2-e) Calculer la constante d'équilibre de la réaction et interpréter le résultat obtenu.

2-f) Quelles sont les concentrations finales en Zn^{2+} et Cu^{2+} ?

2-g) Le volume de la solution dans chaque compartiment est égal à 0,5 L. Quelle est la variation de masse finale de chaque électrode ?

3) On remplace la solution d'ions Zn^{2+} par une solution saturée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Dans ce cas, le potentiel de l'électrode de zinc par rapport à l'ENH est égal à - 0,93 V. Calculer la valeur du produit de solubilité K_s de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

4) Quel est l'effet (sans aucun calcul) sur la force électromotrice de la pile précédente dans les cas suivants :

4-a) On ajoute du solide $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans le compartiment contenant la solution saturée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

4-b) On ajoute de la soude (NaOH) sans changement notable de volume dans le compartiment contenant la solution saturée de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Données : • $(RT/F) \ln X = 0,06 \log_{10} X$.

• $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$.

• Masses molaires : $M(\text{Zn}) = 65,3 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

EXERCICE 3

On donne ci-dessous le diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux H_2SO_3 .

1) Attribuer les courbes (a), (b) et (c) aux espèces acido-basiques de l'acide sulfureux.

2) Déterminer les valeurs des constantes d'acidité successives (pK_{a_i}) des couples acido-basiques de l'acide sulfureux.

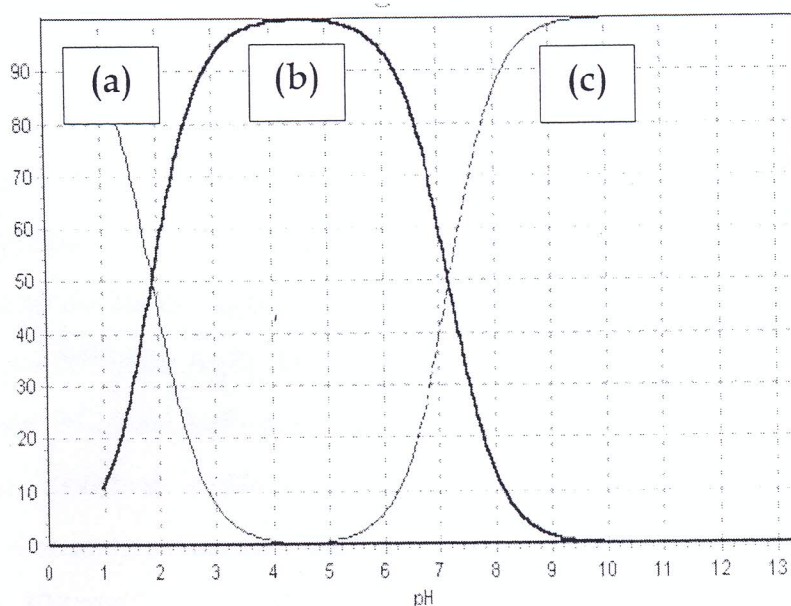
3) On donne : $pK_{a1} = 1,81$ et $pK_{a2} = 6,99$. Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux.

4) On considère une solution de $pH = 3$ telle que la concentration totale en espèces soufrées soit égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

4-a) Quelles espèces prédominent dans la solution ?

4-b) Quelle est la particularité de l'ion HSO_3^- ?

4-c) Calculer les concentrations de chacune des espèces soufrées dans la solution.



EXERCICE 4

En solution aqueuse, les ions fer (III) sont présents sous forme de complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; qui se comporte comme un diacide (AH_2), avec $pK_{a1} = 2,2$ et $pK_{a2} = 3,4$.

1) Écrire les deux réactions acido-basiques correspondantes au complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

On notera ensuite les différentes espèces AH_2 , AH^+ et A^{2+} .

2) On dispose d'une solution de chlorure de fer (III), de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. En considérant uniquement la première acidité de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

2-a) Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

2-b) En déduire le pH de la solution.

2-c) Quelles espèces prédominent dans la solution ?

2-d) Était-il justifié de ne pas prendre en compte la seconde acidité de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$?

Bon courage