

## CHIM105B – DS2 - Corrigé

On confondra les notions d'activité et de concentration pour les espèces solubles ( $a_X = (X) = \frac{\gamma[X]}{c^0} = [X]$ ).

On rappelle que l'activité d'un corps condensé pur (seul dans sa phase) est égale à 1.

Produit ionique de l'eau :  $K_e = [H_3O^+].[OH^-] = 10^{-14}$  à 25°C.

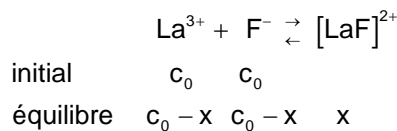
### I (7,5) – Influence du pH sur la complexation

a) Quelles sont les concentrations des différentes espèces si on mélange 50 mL de nitrate de lanthane  $La(NO_3)_3$  0,1 M et 50 mL de fluorure de sodium NaF à 0,1 M.

Concentrations initiales (après mélange, avant réaction) :

$$[La^{3+}] = [Na^+] = [F^-] = c_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NO_3^-] = 3c_0 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$\beta_1 = \frac{[LaF]^{2+}}{[La^{3+}][F^-]} = \frac{x}{(c_0 - x)^2}$$

$$\beta_1 x^2 - (2c_0 \beta_1 + 1)x + \beta_1 c_0^2 = 0$$

$$x' = 4,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (l'autre racine } x'' = 6,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ n'est pas possible)}$$

$$[LaF]^{2+} = 4,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

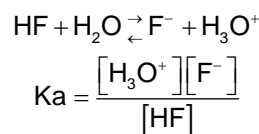
$$[La^{3+}] = [F^-] = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Na^+] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[NO_3^-] = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$$

b) On ajoute un acide non complexant comme l'acide nitrique. La dilution provoquée par cet ajout est négligée.

□ Dans quel sens est déplacé l'équilibre de complexation ? Justifier.



Si la concentration en ions  $H_3O^+$  augmente, la concentration en  $F^-$  diminue et celle de HF augmente. D'après le  $\beta_1$ , la diminution de la concentration de  $F^-$  provoque une diminution du rapport  $\frac{[LaF]^{2+}}{[La^{3+}]}$ . Donc le complexe se dissocie.

□ Déterminer le pH de la solution lorsqu'il n'y a plus que 10 % des ions  $La^{3+}$  qui sont complexés. Quelle est alors la quantité d'acide nitrique ajoutée ?

$$[La^{3+}] + [LaF]^{2+} = c_0$$

$$[LaF]^{2+} = \frac{10 \cdot c_0}{100} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[La^{3+}] = \frac{90 \cdot c_0}{100} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{LaF}]^{2+}}{[\text{La}^{3+}][\text{F}^-]}$$

$$[\text{F}^-] = \frac{[\text{LaF}]^{2+}}{\beta_1[\text{La}^{3+}]} = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$c_0 = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + [\text{LaF}]^{2+}$$

$$[\text{HF}] = c_0 - [\text{F}^-] - [\text{LaF}]^{2+} = 4,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a[\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = 0,127 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 0,90$$

La quantité d'acide nitrique ajoutée est :

$$n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} + n_{\text{HF}} = (0,127 + 4,5 \cdot 10^{-2}) \cdot 0,1 = 1,72 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

**Données :**

- Constante de stabilité globale :  $\log \beta_1 ([\text{LaF}]^{2+}) = 2,7$ .
- Constante d'acidité:  $\text{p}K_a (\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$

## II (/6,5) – Redissolution d'un précipité par complexation

1) Calculer la solubilité de l'hydroxyde de cadmium  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

$$\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \underset{\text{s}}{\text{Cd}^{2+}} + \underset{2\text{s}}{2\text{OH}^-}$$

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 4s^3$$

$$s = \left( \frac{K_s}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

2) Calculer le pH d'une solution saturée de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

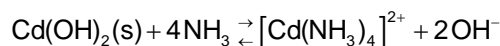
$$[\text{OH}^-] = 2s = 2,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = 3,68 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 9,43$$

3) Il est possible de dissoudre le précipité de  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$  par complexation des ions  $\text{Cd}^{2+}$  par l'ammoniac. On supposera que le seul complexe à se former est  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

a) Ecrire la réaction qui se produit lors de l'ajout d'ammoniac.



b) Calculer la constante  $K^0$  de cet équilibre.

$$K^0 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]^4}$$

$$K_s = [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}$$

$$\text{Donc } K^0 = K_s \cdot \beta_4 = 10^{-7}$$

Etant donnée la valeur de  $K^0$ , seul un excès d'ammoniac permet de déplacer suffisamment la réaction pour faire disparaître le précipité. Nous allons déterminer la quantité d'ammoniac qu'il faut ajouter à 100 mL de solution contenant  $10^{-3}$  mol de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  pour obtenir une solution limpide. Nous négligerons la dilution provoquée par cet ajout d'ammoniac.

c) Calculer la concentration en ions  $\text{OH}^-$  à la fin de la redissolution de  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$  puis les concentrations en ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . En déduire la concentration en ammoniac.

$$[\text{OH}^-] = \frac{2 \cdot n_{\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})} \text{ initial}}{v} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^2} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = \left( \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot \beta_4} \right)^{\frac{1}{4}} = 2,51 \text{ mol.L}^{-1}$$

d) Enfin, déterminer la quantité d'ammoniac qu'il faut ajouter à 100 mL de solution contenant  $10^{-3}$  mol de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  pour obtenir une solution limpide.

$$n_{\text{NH}_3} = \left( [\text{NH}_3] + 4 [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \right) \cdot v = 0,255 \text{ mol}$$

Données :

- Produit de solubilité de  $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$  :  $pK_s = 14$ .
- $\log \beta_4 ([\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 7,0$ .

### III (/6) – Influence de la complexation sur le potentiel d'oxydo-réduction

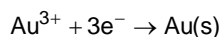
L'or est un métal noble. Nous allons néanmoins voir qu'en conjuguant le caractère oxydant de la base conjuguée d'un acide et le caractère complexant de la base conjuguée d'un autre acide, l'or peut être oxydé.

1) Quelles sont les espèces oxydantes dans une solution d'acide nitrique ? L'or est-il oxydable dans une solution d'acide nitrique ( $\text{pH}=0$ ) ?

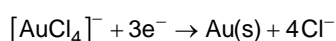
Les espèces oxydantes sont les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{NO}_3^-$ . L'or n'est pas oxydable dans une solution d'acide nitrique car  $E^0_1$  est supérieur à  $E^0_{12}$  et  $E^0_{21}$ .

Avec les ions chlorures, l'or au degré +III forme le complexe  $[\text{AuCl}_4]^-$  (de constante de stabilité globale  $\beta_4$ ).

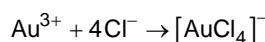
2) Calculer le potentiel standard  $E^0_2$  du couple  $[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}(\text{s})$ .



$$E_1 = E^0_1 + \frac{0,06}{3} \log [\text{Au}^{3+}]$$



$$E_2 = E^0_2 + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{AuCl}_4]^-}{[\text{Cl}^-]^4}$$



$$\beta_4 = \frac{[\text{AuCl}_4]^-}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}$$

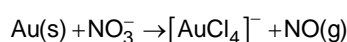
$$E_2 = E^0_2 + \frac{0,06}{3} \log \beta_4 [\text{Au}^{3+}] = E^0_1 + \frac{0,06}{3} \log [\text{Au}^{3+}]$$

$$E^0_2 = E^0_1 - \frac{0,06}{3} \log \beta_4 = 0,98 \text{ V}$$

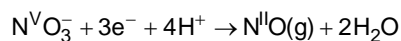
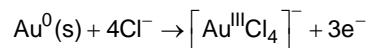
3) Quelle est l'espèce oxydante dans une solution d'acide chlorhydrique ? L'or est-il oxydable dans une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{pH}=0$ ) ?

L'espèce oxydante est  $\text{H}_3\text{O}^+$ . L'or n'est pas oxydable dans une solution d'acide chlorhydrique car  $E^0_2$  est supérieur à  $E^0_{12}$ .

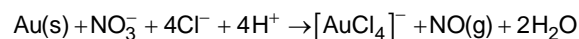
L'or est attaqué (oxydé) par de l'eau régale, un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide chlorhydrique concentré ( $\text{pH}=0$ ) selon la réaction (1) :



4) Equilibrer cette réaction après avoir précisé les degrés d'oxydation et écrit les deux demi-réactions.



-----



5) Comparer les potentiels standard des deux couples. Pourquoi la réaction (1) est-elle néanmoins déplacée vers la droite ?

$E_{21}^0$  est (légèrement) inférieur à  $E_2^0$ . La réaction (1) est néanmoins déplacée vers la droite car  $\text{NO}(\text{g})$  se dégage et est donc éliminé au fur et à mesure de sa formation.

### Données :

o Potentiels standard :

$\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{s}) : E_1^0 = 1,50 \text{ V}$ ,  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O} : E_{11}^0 = 1,23 \text{ V}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2 : E_{12}^0 = 0,00 \text{ V}$ ,  $\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g}) : E_{21}^0 = 0,96 \text{ V}$ .

o  $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,06}{n} \log$  à  $25^\circ\text{C}$

o Constante de stabilité globale :  $\log \beta_4 ([\text{AuCl}_4]^-) = 26$ .