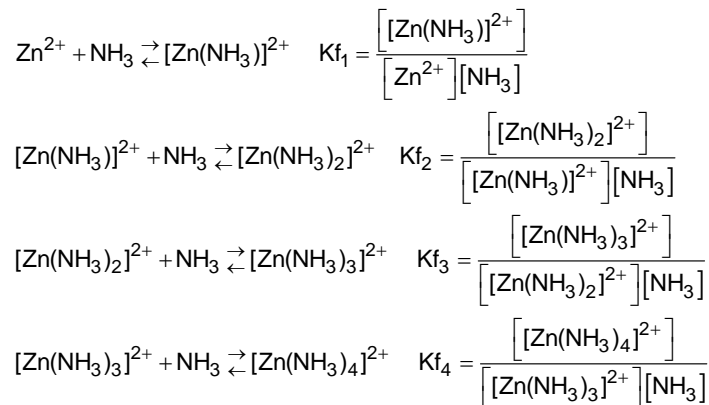




2) Exprimer les quatre constantes de formation successives  $K_{f_n}$  de ces quatre complexes.



3) Exprimer les quatre constantes de stabilité globale  $\beta_n$  en fonction des constantes de formation successives  $K_{f_n}$ .

$$\begin{aligned} \beta_1 &= K_{f1} \\ \beta_2 &= K_{f1} \cdot K_{f2} \text{ soit } \log \beta_2 = \log K_{f1} + \log K_{f2} \\ \beta_3 &= K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \text{ soit } \log \beta_3 = \log K_{f1} + \log K_{f2} + \log K_{f3} \\ \beta_4 &= K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \cdot K_{f4} \text{ soit } \log \beta_4 = \log K_{f1} + \log K_{f2} + \log K_{f3} + \log K_{f4} \end{aligned}$$

4) Calculer les quatre constantes de formation successives  $K_{f_n}$ .

$$\begin{aligned} \log K_{f1} &= \log \beta_1 = 2,27 \\ \log K_{f2} &= \log \beta_2 - \log \beta_1 = 2,34 \\ \log K_{f3} &= \log \beta_3 - \log \beta_2 = 2,40 \\ \log K_{f4} &= \log \beta_4 - \log \beta_3 = 2,05 \end{aligned}$$

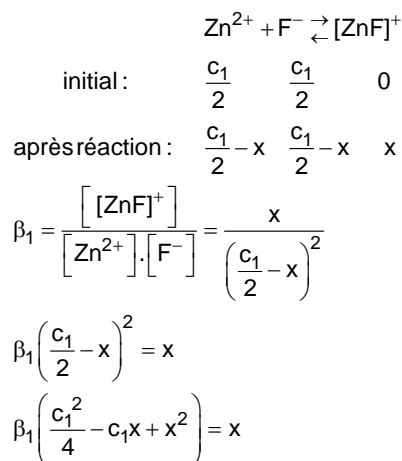
5) Quels sont les complexes qui présentent des domaines de prédominance (en fonction de  $\text{pNH}_3 = -\log [\text{NH}_3]$ ) disjoints ? Conclusion.

$$\begin{aligned} \log K_{f1} (= \text{pKd}_1) < \log K_{f2} (= \text{pKd}_2) &\text{ donc } [\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+} \text{ présente deux domaines de prédominance disjoints.} \\ \log K_{f2} (= \text{pKd}_2) < \log K_{f3} (= \text{pKd}_3) &\text{ donc } [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \text{ présente deux domaines de prédominance disjoints.} \\ [\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+} \text{ et } [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} &\text{ ne sont donc jamais prédominants.} \end{aligned}$$

### III) Complexe de l'ion zinc (II) avec les ions fluorures

L'ion zinc (II) forme en solution aqueuse le complexe  $[\text{ZnF}]^+$  en présence d'ions fluorure. La constante de stabilité du complexe, notée  $\beta_1$ , vaut  $10^{1,3}$ . D'autre part, l'acide fluorhydrique HF est un acide faible ; le  $\text{pK}_a$  du couple HF/ $\text{F}^-$  est égal à 3,2.

1) Calculez les concentrations à l'équilibre lorsqu'on mélange deux volumes égaux d'une solution de nitrate de zinc ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) à la concentration  $c_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution de fluorure de sodium (NaF) à la même concentration  $c_1 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le nitrate de zinc et le fluorure de sodium sont solubles. On ne prend pas en compte dans cette question les propriétés acido-basiques des ions fluorure.



$$\beta_1 \frac{c_1^2}{4} - \beta_1 c_1 x + \beta_1 x^2 = x$$

$$\beta_1 x^2 - (\beta_1 c_1 + 1)x + \beta_1 \frac{c_1^2}{4} = 0$$

$$\Delta = (\beta_1 c_1 + 1)^2 - \beta_1^2 c_1^2$$

$$x = \frac{\beta_1 c_1 + 1 \pm \sqrt{\Delta}}{2\beta_1} = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{F}^-] = [\text{ZnF}^+] = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$$

2) On ajoute à la solution précédente une solution concentrée d'acide fort. L'effet de la dilution sera négligé. L'anion de cet acide fort n'a pas de propriété complexante. Le pH final est égal à 1,2. Calculez les concentrations à l'équilibre.

pH << pKa, prédominance de HF.

[F<sup>-</sup>] insuffisante pour assurer une complexation notable des ions Zn<sup>2+</sup>.

$$\text{CM: } [\text{HF}] + [\text{F}^-] + [\text{ZnF}^+] = \frac{c_1}{2}$$

$$[\text{ZnF}^+] + [\text{Zn}^{2+}] = \frac{c_1}{2}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$[\text{HF}] \gg [\text{F}^-] + [\text{ZnF}^+]$$

$$[\text{HF}] \approx \frac{c_1}{2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{F}^-] = \frac{K_a [\text{HF}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \approx 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{ZnF}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]}$$

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

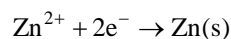
$$[\text{Zn}^{2+}] \approx \frac{c_1}{2}$$

$$[\text{ZnF}^+] = \beta_1 [\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{F}^-] \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

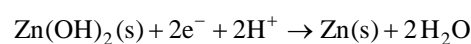
Les approximations sont vérifiées.

#### IV) Potentiel standard du couple Zn(OH)<sub>2</sub>(s)/Zn(s)

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc, Zn(OH)<sub>2</sub>(s) a pour valeur de pK<sub>s</sub> = 16,4 à 25°C. Le potentiel standard du couple Zn<sup>2+</sup>/Zn(s) est égal à -0.76 V. Calculer le potentiel standard du couple Zn(OH)<sub>2</sub>(s)/Zn(s). Rappelons que les potentiels standard usuellement fournis ou exprimés sont des potentiels standard à pH=0. Ceci signifie que les demi-équations doivent être équilibrées en milieu acide (avec des ions H<sup>+</sup>).



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{H}^+]^2$$

$$K_s = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = [Zn^{2+}] \frac{K_e^2}{[H^+]^2}$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Zn^{2+}] K_e^2}{K_s}$$

$$E_2^0 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{K_s}{K_e^2} = -0,42V$$

Donnée :

○  $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,059}{n} \log$  à  $T = 25^\circ C$