# CHIM105B - DS2 - L'ion zinc (II) - 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 :  $Ke = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  à 25°C.

## I) L'oxalate de zinc (II), ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s)

Le produit de solubilité de l'oxalate de zinc (II), ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(s) a pour valeur de pKs =8,1 à 25°C.

1) Calculer la solubilité de l'oxalate de zinc dans l'eau, à 25°C.

$$Ks = \left[Zn^{2+}\right] \cdot \left[C_2O_4^{2-}\right]$$

$$ZnC_2O_4(s) \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} Zn^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

$$s \qquad s$$

$$Ks = s^2$$

$$s = \sqrt{Ks} = 8,91.10^{-5} \text{mol.L}^{-1}$$

Soit  $v_1 = 100$  mL d'une solution de chlorure de zinc,  $ZnCl_2$ , de concentration  $c_1=1,0.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. On verse une solution d'oxalate de sodium,  $Na_2C_2O_4$ , de concentration  $c_2=1,0.10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> dans cette solution. Le chlorure de zinc et l'oxalate de sodium sont solubles.

2) Quel est le volume  $v_2$  de solution d'oxalate de sodium versé au début de la précipitation de l'oxalate de zinc? On négligera l'effet de la dilution due à l'ajout de la solution d'oxalate de sodium.

Puisque l'on néglige l'effet de la dilution due à l'ajout de la solution d'oxalate de sodium ( $v_2 \ll v_1$ ), au début de la précipitation de l'oxalate de zinc, on a :  $\left\lceil Zn^{2+} \right\rceil \approx 10^{-3}\,\text{mol}L^{-1}$ .

$$\begin{split} Ks = & \left[ Z n^{2+} \right] . \left[ C_2 O_4^{2-} \right] \\ & \left[ C_2 O_4^{2-} \right] = \frac{Ks}{\left[ Z n^{2+} \right]} = 10^{-5,1} \, \text{mol.L}^{-1} = 7,94.10^{-6} \, \text{mol.L}^{-1} \\ & n_{C_2 O_4^{2-}} = c_2 . v_2 = \left[ C_2 O_4^{2-} \right] . v_1 \\ & v_2 = \frac{\left[ C_2 O_4^{2-} \right] . v_1}{c_2} = 0,0794 \, \text{mL} \end{split}$$

L'approximation  $v_2 \ll v_1$  est bien vérifiée.

#### II) Complexes de l'ion zinc (II) et de l'ammoniac

L'ion zinc (II) forme avec l'ammoniac quatre complexes  $[Zn(NH_3)_n]^{2+}$  avec n=1, 2, 3 et 4. Les constantes de stabilité globale  $\beta_n$  de ces complexes sont telles que :  $\log \beta_1 = 2,27$  ;  $\log \beta_2 = 4,61$  ;  $\log \beta_3 = 7,01$  et  $\log \beta_4 = 9,06$ .

1) Exprimer ces quatre constantes de stabilité globale.

$$\begin{split} &Zn^{2+} + NH_3 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} [Zn(NH_3)]^{2+} \qquad \beta_1 = \frac{\left[ [Zn(NH_3)]^{2+} \right]}{\left[ Zn^{2+} \right] [NH_3]} \\ &Zn^{2+} + 2NH_3 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} [Zn(NH_3)_2]^{2+} \qquad \beta_2 = \frac{\left[ [Zn(NH_3)_2]^{2+} \right]}{\left[ Zn^{2+} \right] [NH_3]^2} \\ &Zn^{2+} + 3NH_3 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} [Zn(NH_3)_3]^{2+} \qquad \beta_3 = \frac{\left[ [Zn(NH_3)_3]^{2+} \right]}{\left[ Zn^{2+} \right] [NH_3]^3} \\ &Zn^{2+} + 4NH_3 \stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} [Zn(NH_3)_4]^{2+} \qquad \beta_4 = \frac{\left[ [Zn(NH_3)_4]^{2+} \right]}{\left[ Zn^{2+} \right] [NH_3]^4} \end{split}$$

2) Exprimer les quatre constantes de formation successives Kf<sub>n</sub> de ces quatre complexes.

$$\begin{split} Zn^{2+} + NH_3 &\stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} [Zn(NH_3)]^{2+} \quad Kf_1 = \frac{\left[ [Zn(NH_3)]^{2+} \right]}{\left[ Zn^{2+} \right] [NH_3]} \\ [Zn(NH_3)]^{2+} + NH_3 &\stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} [Zn(NH_3)_2]^{2+} \quad Kf_2 = \frac{\left[ [Zn(NH_3)_2]^{2+} \right]}{\left[ [Zn(NH_3)]^{2+} \right] [NH_3]} \\ [Zn(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 &\stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} [Zn(NH_3)_3]^{2+} \quad Kf_3 = \frac{\left[ [Zn(NH_3)_3]^{2+} \right] [NH_3]}{\left[ [Zn(NH_3)_2]^{2+} \right] [NH_3]} \\ [Zn(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 &\stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} [Zn(NH_3)_4]^{2+} \quad Kf_4 = \frac{\left[ [Zn(NH_3)_4]^{2+} \right]}{\left[ [Zn(NH_3)_3]^{2+} \right] [NH_3]} \end{split}$$

3) Exprimer les quatre constantes de stabilité globale  $\beta_n$  en fonction des constantes de formation successives  $Kf_n$ .

$$\beta_1 = K_{f1}$$

$$\beta_2 = K_{f1}.K_{f2}$$
 soit  $log \beta_2 = log K_{f1} + log K_{f2}$ 

$$\beta_3 = K_{f1}.K_{f2}.K_{f3} \text{ soit } log\beta_3 = logK_{f1} + logK_{f2} + logK_{f3}$$

$$\beta_4 = K_{f1}.K_{f2}.K_{f3}.K_{f4}$$
 soit  $\log \beta_4 = \log K_{f1} + \log K_{f2} + \log K_{f3} + \log K_{f4}$ 

4) Calculer les quatre constantes de formation successives Kf<sub>n</sub>.

$$logK_{f1} = log\beta_1 = 2,27$$

$$\log K_{f2} = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 2{,}34$$

$$\log K_{f3} = \log \beta_3 - \log \beta_2 = 2,40$$

$$logK_{f4} = log\beta_4 - log\beta_3 = 2,05$$

5) Quels sont les complexes qui présentent des domaines de prédominance (en fonction de  $pNH_3 = -log [NH_3]$ ) disjoints ? Conclusion.

 $logK_{f1}(=pKd_1) < logK_{f2}(=pKd_2)$  donc  $[Zn(NH_3)]^{2+}$  présente deux domaines de prédominance disjoints.

 $logK_{f2}(=pKd_2) < logK_{f3}(=pKd_3)$  donc  $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$  présente deux domaines de prédominance disjoints.

 $[Zn(NH_3)]^{2+}$  et  $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$  ne sont donc jamais prédominants.

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

L'ion zinc (II) forme en solution aqueuse le complexe  $[ZnF]^+$  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 pKa du couple HF/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  $(Zn(NO_3)_2)$  à la concentration  $c_1 = 0,2$  mol. $L^{-1}$  et d'une solution de fluorure de sodium (NaF) à la même concentration  $c_1 = 0,2$  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.

$$Zn^{2+} + F^{-} \underset{\leftarrow}{\rightarrow} [ZnF]^{+}$$
 initial: 
$$\frac{c_{1}}{2} \frac{c_{1}}{2} 0$$
 après réaction: 
$$\frac{c_{1}}{2} - x \frac{c_{1}}{2} - x x$$
 
$$\beta_{1} = \frac{\left[ [ZnF]^{+} \right]}{\left[ Zn^{2+} \right] \cdot \left[ F^{-} \right]} = \frac{x}{\left( \frac{c_{1}}{2} - x \right)^{2}}$$
 
$$\beta_{1} \left( \frac{c_{1}}{2} - x \right)^{2} = x$$
 
$$\beta_{1} \left( \frac{c_{1}^{2}}{4} - c_{1}x + x^{2} \right) = x$$

$$\begin{split} &\beta_1 \frac{{c_1}^2}{4} - \beta_1 c_1 x + \beta_1 x^2 = x \\ &\beta_1 x^2 - (\beta_1 c_1 + 1) x + \beta_1 \frac{{c_1}^2}{4} = 0 \\ &\Delta = (\beta_1 c_1 + 1)^2 - {\beta_1}^2 {c_1}^2 \\ &x = \frac{\beta_1 c_1 + 1 \pm \sqrt{\Delta}}{2\beta_1} = 0,050 \, \text{mol.L}^{-1} \\ &\left[ Z n^{2+} \right] = \left[ F^- \right] = \left[ \left[ Z n F \right]^+ \right] = 0,050 \, \text{mol.L}^{-1} \end{split}$$

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

$$CM: [HF] + [F^{-}] + [[ZnF]^{+}] = \frac{c_{1}}{2}$$
$$[ZnF]^{+}] + [Zn^{2+}] = \frac{c_{1}}{2}$$

$$\begin{split} & K_{a} = \frac{\left[H_{3}O^{+}\right]\left[F^{-}\right]}{\left[HF\right]} \\ & \left[HF\right] >> \left[F^{-}\right] + \left[\left[ZnF\right]^{+}\right] \\ & \left[HF\right] \approx \frac{C_{1}}{2} = 0,1 \text{ mol}L^{-1} \\ & \left[F^{-}\right] = \frac{K_{a}\left[HF\right]}{\left[H_{3}O^{+}\right]} \approx 10^{-3} \text{mol}L^{-1} \end{split}$$

$$\begin{split} \beta_1 &= \frac{\left[\left[ZnF\right]^+\right]}{\left[Zn^{2+}\right].\left[F^-\right]} \\ \left[Zn^{2+}\right] &= \left[HF\right] + \left[F^-\right] \\ \left[Zn^{2+}\right] &\approx \frac{c_1}{2} \\ \left[\left[ZnF\right]^+\right] &= \beta_1 \left[Zn^{2+}\right].\left[F^-\right] \approx 2.10^{-3} \text{mol.} L^{-1} \end{split}$$

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,  $Zn(OH)_2(s)$  a pour valeur de pKs = 16,4 à 25°C. Le potentiel standard du couple  $Zn^{2+}/Zn(s)$  est égal à -0.76 V. Calculer le potentiel standard du couple  $Zn(OH)_2(s)/Zn(s)$ . 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  $H^+$ ).

$$Zn^{2^{+}} + 2e^{-} \rightarrow Zn(s)$$

$$E_{1} = E_{1}^{0} + \frac{0,059}{2} \log \left[ Zn^{2^{+}} \right]$$

$$Zn(OH)_{2}(s) + 2e^{-} + 2H^{+} \rightarrow Zn(s) + 2H_{2}O$$

$$E_{2} = E_{2}^{0} + \frac{0,059}{2} \log \left[ H^{+} \right]^{2}$$

$$\begin{split} Ks = & \left[ Zn^{2+} \right] \! \left[ OH^{-} \right]^{2} = \! \left[ Zn^{2+} \right] \! \frac{Ke^{2}}{\left[ H^{+} \right]^{2}} \\ E_{2} = & E_{2}^{0} + \frac{0,059}{2} \log \frac{\left[ Zn^{2+} \right] Ke^{2}}{Ks} \\ E_{2}^{0} = & E_{1}^{0} + \frac{0,059}{2} \log \frac{Ks}{Ke^{2}} = -0,42V \end{split}$$

## Donnée:

$$\circ \quad \frac{RT}{nF} In \ = \ \frac{0,059}{n} log \quad \ \dot{a} \quad T \ = \ 25^{\circ}C$$