

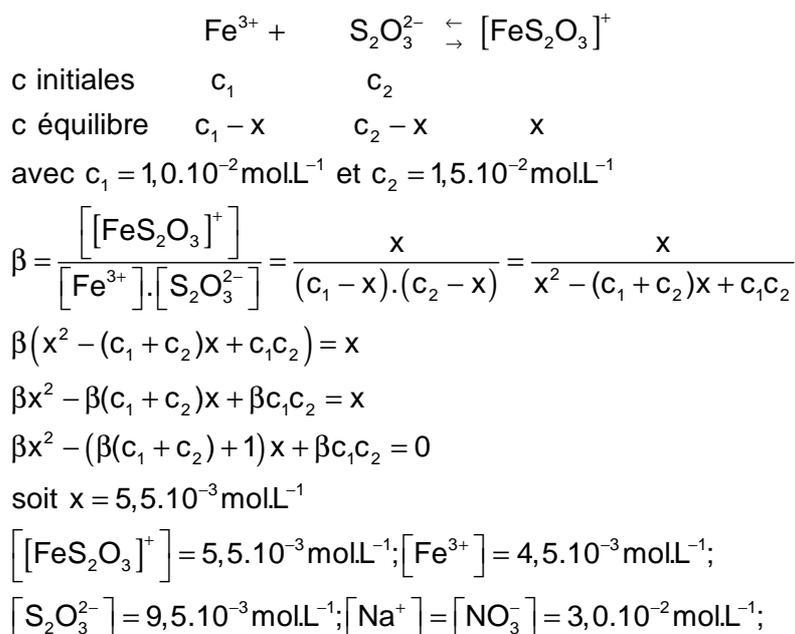
Equilibres chimiques en solution – DS2

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.

I – (/5) Complexe thiosulfatofer III

Déterminer la composition de la solution obtenue en mélangeant 40 mL de solution de nitrate de fer III à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et 40 mL de solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



Donnée :

$$\log \beta([\text{FeS}_2\text{O}_3]^+) = 2,1.$$

II – (/8) Dissociation du complexe $[\text{CeF}]^{2+}$ en milieu acide

A $v_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de fluorure de sodium, NaF , à la concentration $c_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute $v_2 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cérium III, $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, à la concentration $c_2 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Déterminer les concentrations de Ce^{3+} , F^- et $[\text{CeF}]^{2+}$ dans la solution obtenue.

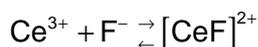
Concentrations après ajout et avant réaction de complexation :

$$[\text{Na}^+] = [\text{F}^-] = \frac{c_1 \cdot v_1}{v_1 + v_2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{2c_2 \cdot v_2}{v_1 + v_2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{3c_2 \cdot v_2}{v_1 + v_2} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$$

Les ions Ce^{3+} réagissent avec les ions F^- selon une réaction quantitative.



$$c \text{ initiales : } 0,1 \quad 0,1 \quad 0$$

$$c \text{ équilibre : } \varepsilon \quad \varepsilon \quad 0,1$$

$$\beta = \frac{[\text{CeF}]^{2+}}{[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]}, \text{ réaction quantitative}$$

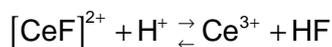
$$[\text{CeF}]^{2+} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Ce}^{3+}] = [\text{F}^-]$$

$$[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{F}^-] = \frac{[\text{CeF}]^{2+}}{\beta}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = [\text{F}^-] = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

On ajoute à la solution précédente, sans dilution, une quantité n d'acide chlorhydrique, HCl, jusqu'à ce que la moitié du complexe $[\text{CeF}]^{2+}$ soit dissocié.

2) Ecrire l'équation de la réaction qui se déroule lors de l'ajout de l'acide chlorhydrique.



3) Déterminer les concentrations de Ce^{3+} , F^- et $[\text{CeF}]^{2+}$ après l'ajout de l'acide chlorhydrique.

$$[\text{CeF}]^{2+} = [\text{Ce}^{3+}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\beta = \frac{[\text{CeF}]^{2+}}{[\text{Ce}^{3+}] \cdot [\text{F}^-]}$$

$$[\text{F}^-] = \frac{1}{\beta} = 7,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

4) En déduire le pH de la solution, en écrivant la conservation de la matière pour l'ion fluorure et en se servant de la constante d'acidité du couple HF/F⁻.

$$[\text{F}^-]_{\text{initial}} = [\text{F}^-] + [\text{HF}] + [\text{CeF}]^{2+}$$

$$[\text{HF}] = [\text{F}^-]_{\text{initial}} - [\text{F}^-] - [\text{CeF}]^{2+} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_a [\text{HF}]}{[\text{F}^-]} = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 0,4$$

Données :

$$\log \beta ([\text{CeF}]^{2+}) = 4,1 ; \text{p}K_a (\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2.$$

III – (I7) Couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu cyanure

On prépare dans une fiole jaugée de 100 mL une solution aqueuse contenant 329,2 mg d'hexacyanoferrate III de potassium, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, et 422,4 mg d'hexacyanoferrate II de potassium trihydraté, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. On ajoute une pointe de spatule d'hydrogénocarbonate de sodium pour assurer un pH voisin de 8 avant de compléter au trait de jauge.

1) Calculer les concentrations en ion hexacyanoferrate III, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, et hexacyanoferrate II, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, dans cette solution.

Les deux concentrations sont égales à $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (masses molaires respectivement égales à $329,247 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $422,39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Cette solution est versée dans un bécher. On y plonge une électrode de platine et une électrode de référence (calomel à solution saturée de KCl) de potentiel $E_{\text{réf}} = 0,245\text{V}$. On mesure la différence de potentiel $\Delta E = 111 \text{ mV}$. Le potentiel de l'électrode de platine est donc égal à $E = \Delta E + E_{\text{réf}} = 0,356 \text{ V}$.

2) Ecrire la demi-équation d'oxydo-réduction du couple étudié et la relation de Nernst correspondante. En déduire la valeur du potentiel standard du couple.

$$\begin{aligned} &[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \\ E_1 &= E_1^0 + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = E_1^0 \\ E &= E_1 \\ E_1^0 &= 0,356\text{V} \end{aligned}$$

3) Calculer la valeur de la constante de stabilité globale β_{III} du complexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^- &\rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}; \beta_{\text{III}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6} \\ \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^- &\rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}; \beta_{\text{II}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6} = 10^{24} \\ E_1 &= E_1^0 + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = E_1 = E_1^0 + 0,0592 \log \frac{\beta_{\text{III}} [\text{Fe}^{3+}]}{\beta_{\text{II}} [\text{Fe}^{2+}]} \\ &\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \\ E_2 &= E_2^0 + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_1 = E_1^0 + 0,0592 \log \frac{\beta_{\text{III}} [\text{Fe}^{3+}]}{\beta_{\text{II}} [\text{Fe}^{2+}]} \\ E_2^0 &= E_1^0 + 0,0592 \log \frac{\beta_{\text{III}}}{\beta_{\text{II}}} \\ E_2^0 &= E_1^0 + 0,0592 \log \beta_{\text{III}} - 0,0592 \log \beta_{\text{II}} \\ \log \beta_{\text{III}} &= \frac{E_2^0 - E_1^0 + 0,0592 \log \beta_{\text{II}}}{0,0592} = 31 \end{aligned}$$

Données :

Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : K : 39,098 ; Fe : 55,845 ; C : 12,011 ; N : 14,007 ; H : 1,008 ; O : 15,999

$$\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,0592}{n} \log \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Constante de stabilité globale de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: $\beta_{\text{II}} = 10^{24}$.

Potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 0,77V.