

Equilibres chimiques en solution – seconde session

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.

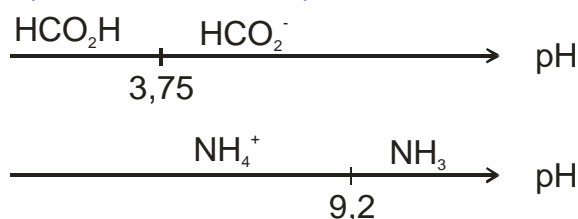
I - pH d'un mélange d'acide et de base faibles

On prépare une solution de volume $v = 500$ mL obtenue en dissolvant $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide formique (HCO_2H) et $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'ammoniac (NH_3).

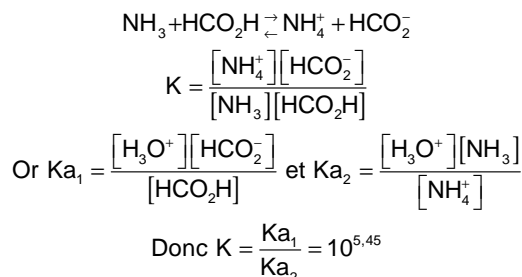
1) Calculer les concentrations initiales en acide formique et en ammoniac.

$$[NH_3]_i = [HCO_2H]_i = c_i = \frac{n}{v} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

2) Tracer les diagrammes de prédominance des couples HCO_2H/HCO_2^- et NH_4^+/NH_3 .

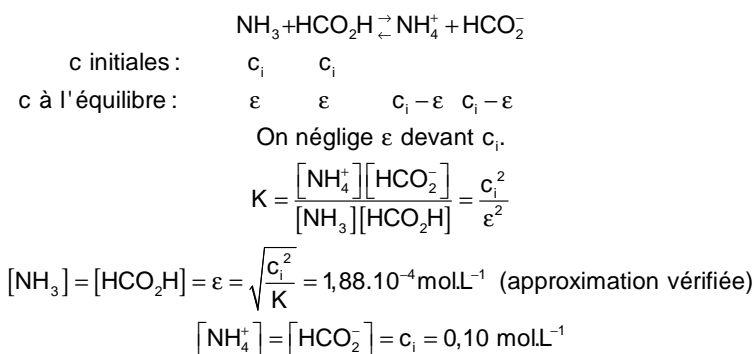


3) Ecrire l'équation de la réaction qui se produit. Calculer sa constante d'équilibre. Conclure.



Cette réaction peut être considérée comme totale (totalement déplacée vers la droite).

4) Etablir un bilan en concentration et déterminer les concentrations des espèces participant à la réaction.



5) En déduire la valeur du pH de la solution.

On peut le calculer à partir de K_{a_1} , K_{a_2} ou du produit de ces deux constantes.

$$K_{a_1} = \frac{[H_3O^+][HCO_2^-]}{[HCO_2H]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a_1}[HCO_2H]}{[HCO_2^-]} = 3,35 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 6,475$$

Données :

- o $pK_a(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = pK_{a1} = 3,75$; $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = pK_{a2} = 9,2$.

II - Solubilité des calculs urinaires

Les calculs urinaires sont constitués d'oxalate de calcium, CaC_2O_4 . L'oxalate de calcium est un solide ionique peu soluble dans l'eau.

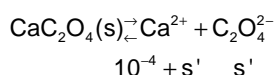
1) Calculer la solubilité molaire et la solubilité massique de CaC_2O_4 .

$$\begin{aligned} \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) &\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \\ &\quad \quad \quad \text{s} \quad \quad \quad \text{s} \\ K_s &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s^2 \\ s &= \sqrt{K_s} = 5,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \\ M_{\text{CaC}_2\text{O}_4} &= 128,096 \text{ g.mol}^{-1} \\ s &= 6,42 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1} \end{aligned}$$

2) Quel volume minimal d'eau pure faut-il utiliser pour dissoudre un calcul urinaire de 1,1 g ?

On peut dissoudre au maximum $6,42 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ de CaC_2O_4 par litre d'eau. Pour dissoudre 1,1 g de calcul urinaire, il faut utiliser un volume minimal de $\frac{1,1 \text{ g}}{6,42 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}} = 171,3 \text{ L}$.

3) L'eau utilisée contient en réalité du chlorure de calcium à la concentration de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est, dans ce cas, le volume minimal d'eau nécessaire pour dissoudre le même calcul urinaire de 1,1 g ?



La présence des ions Ca^{2+} dans l'eau utilisée a pour effet de déplacer l'équilibre vers la gauche et diminue donc la solubilité.

$$\begin{aligned} \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) &\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \\ &\quad \quad \quad 10^{-4} + s' \quad \quad s' \\ K_s &= [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (10^{-4} + s') \cdot s' \\ s'^2 + 10^{-4}s' - K_s &= 0 \\ s' &= 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \\ s' &= 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1} \end{aligned}$$

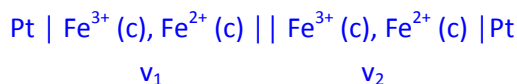
Pour dissoudre 1,1 g de calcul urinaire, il faut alors utiliser un volume minimal de $\frac{1,1 \text{ g}}{2,66 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}} = 413,0 \text{ L}$

Données :

- o Produit de solubilité de l'oxalate de calcium : $K_s = 10^{-8,6}$.
- o Masses molaires (g.mol^{-1}): Ca : 40,078 ; C : 12,011 ; O : 15,999.

III - Pile et formation de complexe

On considère la pile schématisée par :



avec $c = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ et $v_1 = v_2 = 50,0 \text{ mL}$.

On ajoute $n = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de fluorure de sodium dans le compartiment ① de cette pile. Il se forme l'ion complexe tétrafluoroferrate (III) $[\text{FeF}_4]^-$. La force électromotrice mesurée ΔE est alors égale 0,66 V.

1) Comment varie la concentration en ions Fe^{3+} dans le compartiment ① ? Comment varie le potentiel de la demi-pile ① ? Quelle est la polarité de la pile ainsi réalisée ?

Il se produit la réaction de complexation suivante : $\text{Fe}^{3+} + 4\text{F}^- \rightleftharpoons [\text{FeF}_4]^-$. La concentration en ions Fe^{3+} diminue donc dans le compartiment ①. Le potentiel E_1 de la demi-pile ①, $E_1 = E^0 + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ diminue. Les deux potentiels E_1 et E_2 (compartiment ②) étaient égaux (à E^0) avant l'ajout de fluorure de sodium dans le compartiment ①. Puisque E_1 diminue, E_2 est donc supérieur à E_1 après l'ajout de fluorure de sodium dans le compartiment ①. L'électrode ② constitue donc la borne positive et l'électrode ① la borne négative de la pile ainsi réalisée.

2) Exprimer ΔE en fonction de la concentration en ions Fe^{3+} dans le compartiment ①. En déduire la valeur de cette concentration puis celle en ions $[\text{FeF}_4]^-$ et en ions F^- . Enfin, déterminer la constante de formation globale de l'ion complexe $[\text{FeF}_4]^-$.

$$\begin{aligned} \Delta E = E_2 - E_1 &= E^0 + 0,0592 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_2}{[\text{Fe}^{2+}]_2} - E^0 - 0,0592 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_1}{[\text{Fe}^{2+}]_1} = -0,0592 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_1}{c} \\ \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_1}{c} &= \frac{-\Delta E}{0,0592} \\ [\text{Fe}^{3+}]_1 &= c \cdot 10^{\frac{-\Delta E}{0,0592}} = 7,10 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{Fe}^{3+} + 4\text{F}^- &\rightleftharpoons [\text{FeF}_4]^- \\ \beta_4 &= \frac{[\text{FeF}_4]^-}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^4} \\ [\text{Fe}^{3+}] &\ll c \text{ donc } [\text{FeF}_4]^- = c \\ [\text{F}^-] &= c_0 - 4c \text{ avec } c_0 \text{ la concentration initiale en } \text{F}^- \\ c_0 = \frac{n_{\text{F}^-} \text{ introduit}}{v_1} &= \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,05} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc } [\text{F}^-] = 0,06 \text{ mol.L}^{-1} \\ \beta_4 &= 1,08 \cdot 10^{16} \end{aligned}$$

3) Déterminer le potentiel standard du couple $[\text{FeF}_4]^-/\text{Fe}^{2+}$ et conclure.

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{3+} + e^- &\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \\ E &= E^0 + 0,0592 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ [\text{FeF}_4]^- + e^- &\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 4\text{F}^- \\ E_3 &= E_3^0 + 0,0592 \cdot \log \frac{[\text{FeF}_4]^-}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^4} \\ \text{Fe}^{3+} + 4\text{F}^- &\rightleftharpoons [\text{FeF}_4]^- \\ \beta_4 &= \frac{[\text{FeF}_4]^-}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]^4} \\ E_3 &= E_3^0 + 0,0592 \cdot \log \beta_4 \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E = E^0 + 0,0592 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ E_3^0 + 0,0592 \cdot \log \beta_4 &= E^0 \\ E_3^0 &= E^0 - 0,0592 \cdot \log \beta_4 = -0,18 \text{ V} \end{aligned}$$

La complexation des ions Fe^{3+} abaisse leur pouvoir oxydant.

Données :

- $E^0 (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$.
- $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,06}{n} \log$ à 25°C .