

## Equilibres chimiques en solution aqueuse – 2<sup>de</sup> 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 – (/9) Calcul de pH

1) Calculer le pH d'une solution de fluorure de pyridinium,  $C_6H_6N^+F^-$ , de concentration  $c = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. La relation utilisée sera démontrée et les approximations faites pour l'obtenir précisées puis vérifiées.

2) Pour quelles valeurs de la concentration  $c$  de la solution de fluorure de pyridinium la valeur du pH est effectivement indépendante de la concentration  $c$  (toutes les approximations sont vérifiées)?

**Données :**  $pK_{a1} (HF/F^-) = 3,2$ ;  $pK_{a2} (C_6H_6N^+/C_6H_5N) = 5,2$

### II – (/4) Lixiviation acide de la scheelite

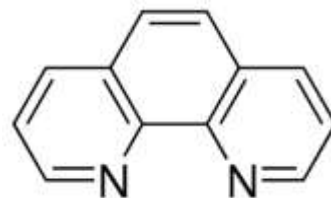
Un des minerais de tungstène exploitable est constitué de scheelite (tungstate de calcium,  $CaWO_4$ ). La lixiviation acide de la scheelite consiste à dissoudre de la scheelite finement broyée dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée et à chaud selon la réaction  $CaWO_4(s) + 2 H_3O^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2WO_4(s) + 2 H_2O$ . La constante de cet équilibre, appelée  $K$ , est égal à  $10^4$ .

1) Ecrire l'expression de la constante d'équilibre  $K$  de la réaction de lixiviation.

2) Calculer la quantité de tungstate de calcium (supposé en excès) qui peut se dissoudre dans 1 L d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c = 1$  mol.L<sup>-1</sup> et le pH de la solution obtenue.

### III – (/7) Indicateur coloré d'oxydoréduction

Un indicateur coloré d'oxydoréduction est un couple rédox dont les formes oxydant et réducteur sont de couleurs différentes. La (1,10) phénantroline (notée phen, figure ci-contre) donne avec les ions  $Fe^{2+}$  un complexe bleu pâle de formule  $[Fe(phen)_3]^{2+}$  et avec les ions  $Fe^{3+}$  un complexe rouge intense de formule  $[Fe(phen)_3]^{3+}$ .



1) Déterminer le potentiel redox standard  $E_2^0$  du couple  $[Fe(phen)_3]^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}$ .

2) Tracer le diagramme de prédominance du couple  $[Fe(phen)_3]^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}$ .

3) Le changement de couleur du couple  $[Fe(phen)_3]^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}$  se produit pour un potentiel redox  $E$  égal à 1,11 V. A quel rapport de concentrations  $[Fe(phen)_3]^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}$  correspond cette valeur? Pourquoi le virage n'est-il pas observé pour un rapport égal à 1.

**Données :**

○ A 25°C,  $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,0592}{n} \log$

○  $Fe^{3+}/Fe^{2+} : E_1^0 = 0,77 V$  ;

○ Constante de stabilité globale des complexes:  $[Fe(phen)_3]^{3+}, \beta_3 = 10^{14}$  ;  $[Fe(phen)_3]^{2+}, \beta'_3 = 10^{20,3}$ .