

Equilibres chimiques en solution aqueuse - DS2 - L'ion zinc (II)

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) L'oxalate de zinc (II), $ZnC_2O_4(s)$

Le produit de solubilité de l'oxalate de zinc (II), $ZnC_2O_4(s)$ a pour valeur de $pK_s = 8,1$ à 25°C.

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

Soit $v_1 = 100$ mL d'une solution de chlorure de zinc, $ZnCl_2$, de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. On verse une solution d'oxalate de sodium, $Na_2C_2O_4$, de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ 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.

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 β_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 constantes de stabilité globale.

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

3) Exprimer les constantes de stabilité globale β_n en fonction des constantes de formation successives K_{f_n} .

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

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

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 β_1 , vaut $10^{1,3}$. D'autre part, l'acide fluorhydrique HF est un acide faible ; le pK_a 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 à ces concentrations. On ne prend pas en compte dans cette question les propriétés acido-basiques des ions fluorure.

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.

IV) Potentiel standard du couple $Zn(OH)_2(s)/Zn(s)$

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de zinc, $Zn(OH)_2(s)$ a pour valeur de $pK_s = 16,4$ 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^+).

Donnée :

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