

Exercice IV

Complexes en solution aqueuse

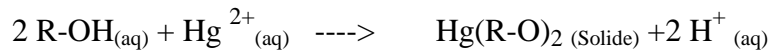
Énoncé

On considère une solution aqueuse contenant : On donne les constantes d'équilibre suivantes :

- du phénol que l'on notera ROH ;
- un sel mercurique (nitrate de mercure II)
- $pK_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) = 9,9$;
- $pK_s(\text{Hg}(\text{RO})_2) = 20,1$

La solution (C) considérée est obtenue comme suit : un volume de 100 mL d'une solution de phénol (noté R-OH) de concentration 0.02 mol.L^{-1} est additionné à un volume de 100 mL d'une solution de nitrate de mercure II de concentration 0.01 mol.L^{-1} à $T=298 \text{ K}$.

1- La réaction ayant lieu en solution est la suivante :



Calculer sa constante d'équilibre et son enthalpie libre standard de réaction.

En considérant la réaction ci-dessus comme prépondérante, établir l'équation donnant de façon implicite la composition à l'équilibre et la résoudre dans le cas particulier des valeurs numériques de l'énoncé. On utilisera les indications suivantes :

$$(a-x)^3 - 2x^2 = 0 \text{ a pour racine positive :}$$

$$x = 0.233 \cdot 10^{-3} \text{ pour } a = 5 \cdot 10^{-3} .$$

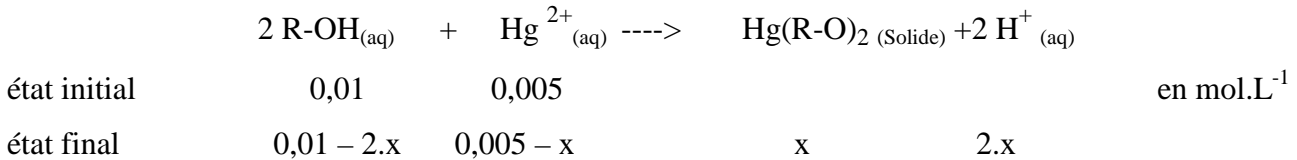
2- Lors de la réaction, on observe une augmentation de la température du mélange de 0.047°C . La capacité calorifique massique de la solution est :

$$C_p = 4.2 \text{ J.g}^{-1} .\text{K}^{-1} \text{ et sa masse volumique : } \rho = 1000 \text{ kg.m}^{-3} .$$

- a- Evaluer l'enthalpie de la réaction considérée
- b- A partir de l'état d'équilibre précédent, on augmente la température, dans quel sens se déplacera-t-il ?

Correction :

1- Le bilan de matière donne :



La valeur numérique de la constante d'équilibre est :

$$K^{\circ}(T) = \frac{(K_a)^2}{K_s} = 100,3 = 2$$

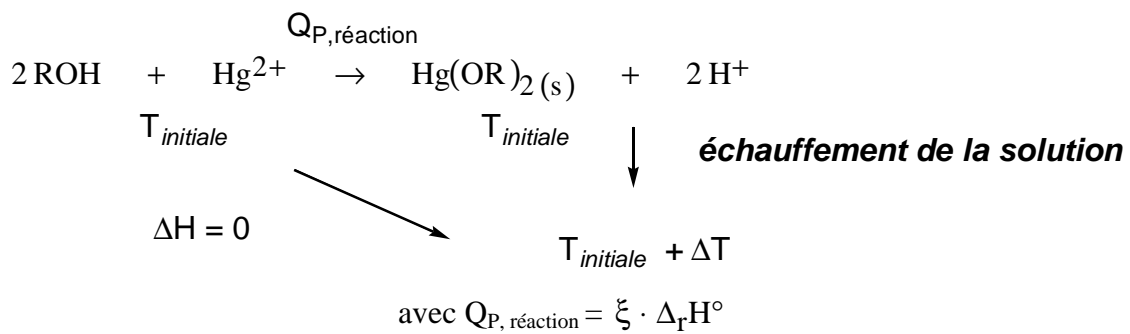
La constante s'exprime également d'après le bilan de matière ci-dessus :

$$K^{\circ}(T) = \frac{(2 \cdot x)^2}{(10^{-2} - 2 \cdot x)^2 \cdot (5 \cdot 10^{-3} - x)^3} = 2$$

Il ne s'agit pas tout à fait de l'équation de l'énoncé, mais on prend comme solution :

$$x \approx 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2a- On suppose que la transforme totale, ayant lieu à pression constante, est adiabatique :



$$\text{et } \xi = x \cdot V = 0,2 \cdot 2,3 \cdot 10^{-4} = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{et } Q_{P,\text{échauffement}} = 200 \cdot 4,2 \cdot \Delta T = 840 \cdot 0,047$$

$$\text{soit } \Delta_r H^{\circ} = -\frac{840 \cdot 0,047}{4,6 \cdot 10^{-5}} = -840 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La réaction est fortement exothermique !

2b- La réaction étant exothermique, une augmentation de température provoque un déplacement d'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens indirect d'après la loi de Van't Hoff (loi de modération).