

## Exercice XII : Complexes en solution aqueuse

On considère une solution aqueuse contenant :

- du phénol que l'on notera ROH ;
- un sel mercurique (nitrate de mercure II)

On donne les constantes d'équilibre suivantes :

- $pK_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) = 9,9$
- $pK_s(\text{Hg}(\text{RO})_2) = 20,1$

La solution (C) considérée est obtenue comme suit : un volume de 100 mL d'une solution de phénol (noté R-OH) de concentration  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est additionné à un volume de 100 mL d'une solution de nitrate de mercure II de concentration  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  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 :

$$\log_{10}(2) = 0,3 ; \ln 2 = 0,69 ; RT = 2500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ à } T = 298 \text{ K}.$$

$$(a - x)^3 - 2x^2 = 0 \quad (\text{a pour racine positive : } x = 0,233 \cdot 10^{-3} \text{ pour } a = 5 \cdot 10^{-3})$$

2- Lors de la réaction, on observe une augmentation de la température du mélange de  $0,047^\circ\text{C}$ .

La capacité calorifique massique de la solution est :  $C_p = 4,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  et sa masse volumique :  $\rho = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

**a-** Evaluer l'enthalpie de la réaction considérée

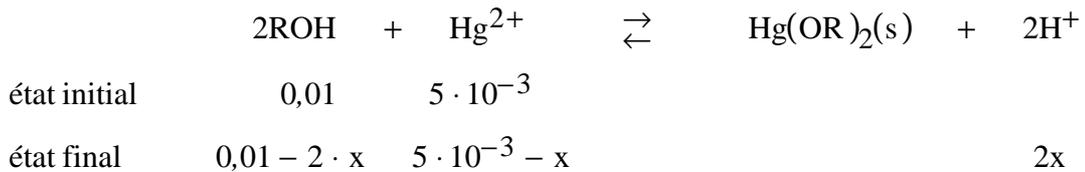
**b-** A partir de l'état d'équilibre précédent, on augmente la température, dans quel sens se déplacera-t-il ?

**Correction**

- 1- La constante d'équilibre vaut :

$$K = \frac{K_a^2}{K_s} = 10^{+0,3} = 2$$

Le bilan de matière en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  conduit :



De la constante d'équilibre, on a :

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

Même s'il ne s'agit pas de l'équation donnée, on prend comme solution :

$$x = 0,233 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 2- La transformation s'effectue à pression constante et est adiabatique soit  $\Delta H = 0$ . On imagine le chemin suivant car l'enthalpie est une fonction d'état dont les variations ne dépendent que de l'état initial et final, indépendantes donc du chemin suivi :

- réaction totale, rapide et isotherme dont la variation d'enthalpie est :

$$\Delta H^{\text{réaction}} = \xi \times \Delta_r H^\circ$$

avec  $\xi$  avancement chimique de réaction,  $\xi = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

- échauffement de la solution obtenue :

$$\Delta H^{\text{échauffement}} = 200 \times 4,18 \times 0,047$$

On en déduit :  $\Delta_r H^\circ = -840 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'après la loi de Van't Hoff, une augmentation de température provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique soit de la droite vers la gauche (solubilisation du précipité  $\text{Hg}(\text{OR})_2(\text{s})$ ).