

Exercice 2

1. La démarche classique s'applique :

1. Bilan des espèces introduites



2. Recherche de la réaction prépondérante : elle est liée aux propriétés chimiques des espèces introduites, soit ici la possibilité de complexation et les propriétés basiques des ions oxalate.

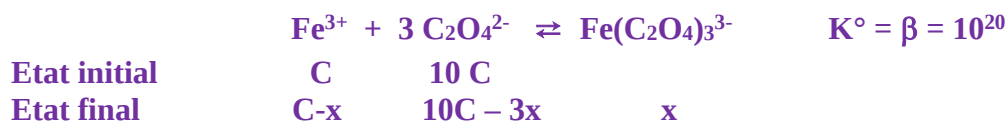
Cf cours : la complexation est généralement modélisée par des réactions thermodynamiquement favorisée (cf valeurs de β)

Par ailleurs ici les ligands sont introduits en excès par rapport au cation métallique ($n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > 3n(\text{Fe}^{3+})$) : on ne considère que le complexe d'indice de coordination le plus élevé.

Réaction prépondérante à considérer : $\text{Fe}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$

3. Bilan de matière et application de la loi d'action des masses à l'équilibre.

On pose $C = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$



L'objectif suivant est de déterminer la valeur de x ...

Les conditions sont telles que l'on peut considérer que cette réaction est quantitative : la valeur de x se déduit simplement de la quantité du réactif limitant : $x \approx C$

On en déduit

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx 10C - 3C = 7C \quad [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] \approx x = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

$$\text{Or } \beta = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}][\text{C}^\circ]^3}{[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3} \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}][\text{C}^\circ]^3}{\beta[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3} = \frac{C}{\beta(7C)^3} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 2,9 \cdot 10^{-19} \text{ molL}^{-1}$$

pH de la solution : il est forcément lié aux propriétés acide-base des espèces présentes, c'est-à-dire ici aux propriétés basiques des ions oxalate modélisées par la réaction de solvolysé basique :



La démarche reste analogue : l'avancement volumique x' de cette réaction vérifie $K^\circ = \frac{x'^2}{(C' - x')C^\circ}$

Avec $C' = 7C$

Pour déterminer simplement la valeur de x' , on ajoute l'hypothèse de réaction peu avancée (compatible avec la valeur de K°)

$$\text{Alors } K^\circ C' C^\circ \approx x'^2 \quad \text{ou} \quad x' = C^\circ \sqrt{K^\circ C'}$$

$$x' = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$$

On vérifié l'hypothèse $x' \ll C'$

Conclusion : **pH = 14 + log x = 8,6**

Composition de la solution :

Les espèces prédominantes sont $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 7 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

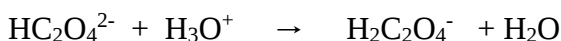
$$\text{pH} = 8,6$$

2. Compte tenu de la composition de la solution, elle est caractérisée par la réaction de dissociation du complexe



Un acide fort régit quantitativement sur les ions oxalate (base faible) : cet ajout va donc déplacer la réaction précédente dans le sens direct ; autrement dit l'ajout d'un acide fort va provoquer la dissociation du complexe : la concentration des ions Fe^{3+} va re-augmenter.

Après ajout d'acide, le système est caractérisé par :



En toute rigueur, on introduit les 3 avancements volumiques et on écrit les trois relations d'action des masses : on obtient un système de 3 équations à trois inconnues qu'il suffit de résoudre

En pratique pour éviter une résolution fastidieuse, on cherche des hypothèses simplificatrices et surtout on traduit les informations, contraintes fixées.

Quelle que soit la démarche, il faut revenir aux relations de conservation de la matière et aux expressions des constantes d'équilibre ...

Conservation du fer $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] = C$,
 $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \Rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

Expression de β $\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}][\text{C}^3]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3} \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 9,9 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$

Conservation des ions oxalate : $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + 3 [\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] = 10C$,
 $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 7,03 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-2}$

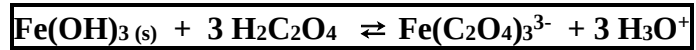
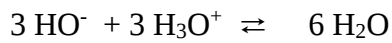
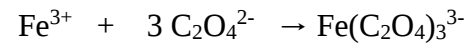
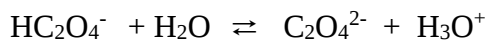
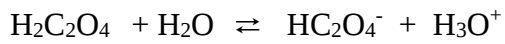
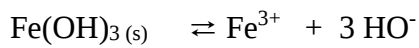
Expression des constantes d'acidité : $\left(\frac{h}{K_{a2}} + \frac{h^2}{K_{a1}K_{a2}} \right) [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 7,03 \cdot 10^{-2}$

.....Pour déterminer h on peut à nouveau supposer que $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est prédominant et le vérifier ...

Conclusion $h = 0,47 \text{ molL}^{-1}$ et **pH = 0,33**

Cette faible valeur de pH pour une dissociation faible du complexe (on n'a que 10^{-4} mole du complexe / 10^{-2}) montre que le complexe est résistant.

3. Le produit anti-rouille peut être assimilée à une solution d'acide oxalique , solution à partir de laquelle on va pouvoir envisager la formation du complexe . Son action peut être modélisée par la réaction globale :



$$K^\circ = K_s \left(\frac{K_{a1}K_{a2}}{K_e} \right)^3 \beta$$

L'ammoniac permet de neutraliser les H_3O^+

