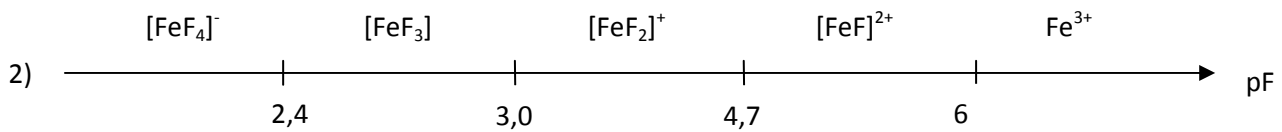
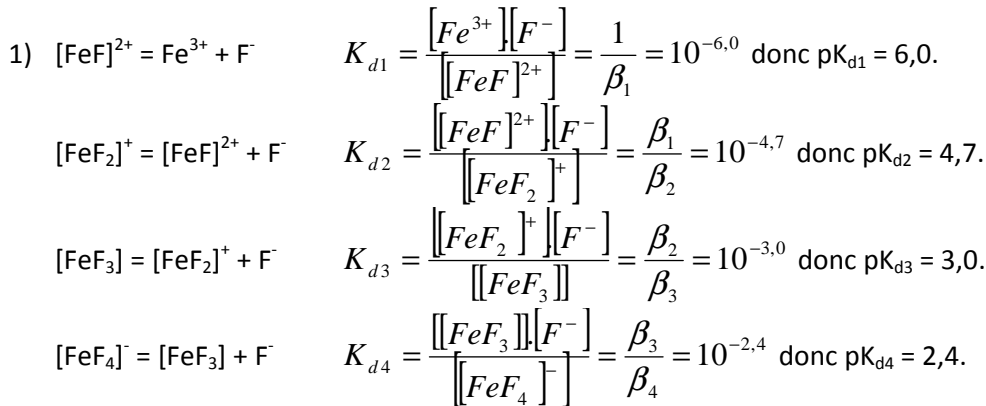


CORRECTION TD DE COMPLEXATION

Exercice 1



- 3) Si $pF = 4,1$ alors $[\text{FeF}_2]^+$ prédomine.
 Si $[\text{F}^-] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ alors $pF = -\log [\text{F}^-] = 2,46$ donc $[\text{FeF}_3]$ prédomine.

Exercice 2

- 1) Le plus à gauche se trouvent les espèces les plus riches en ligands, et à droite les plus pauvres en ligands. Ainsi, la courbe 1 représente l'évolution de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, la 2 celle de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, la 3 celle de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, la 4 celle de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$, la 5 celle de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{3+}$, la 6 celle de $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$, la 7 celle de Co^{3+} .
- 2) 1^{er} complexe : $\text{Co}^{3+} + \text{NH}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$

$$\begin{aligned}
 K_{f1} &= \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}}{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]} \quad \log K_{f1} = \log \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}}{[\text{Co}^{3+}]} - \log [\text{NH}_3] \\
 \log K_{f1} &= \log \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}}{[\text{Co}^{3+}]} + p\text{NH}_3
 \end{aligned}$$

Ainsi si $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+} = [\text{Co}^{3+}]$ alors $\log K_{f1} = p\text{NH}_3$. Par le graphique on trouve $\log K_{f1} = 7,2$. On procède de même pour les autres espèces et on trouve $\log K_{f2} = 6,8$; $\log K_{f3} = 5,8$; $\log K_{f4} = 5,5$; $\log K_{f5} = 5,2$; $\log K_{f6} = 4,3$.

On en déduit les β_i : $\beta_1 = K_{f1} = 10^{7,2}$; $\beta_2 = K_{f1} \cdot K_{f2} = 10^{14}$; $\beta_3 = K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} = 10^{19,8}$; $\beta_4 = K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \cdot K_{f4} = 10^{25,3}$; $\beta_5 = K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \cdot K_{f4} \cdot K_{f5} = 10^{30,5}$; $\beta_6 = K_{f1} \cdot K_{f2} \cdot K_{f3} \cdot K_{f4} \cdot K_{f5} \cdot K_{f6} = 10^{34,8}$.

- 3)
- On se place à $p\text{NH}_3 = 5,0$. On lit alors, selon les différentes courbes : $\% \text{Co}^{3+} = 0$; $\% [\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+} = 0$; $\% [\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{3+} = 3$; $\% [\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+} = 12$; $\% [\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+} = 32$; $\% [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} = 47$; $\% [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 6$.
 - Si $[\text{NH}_3] = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ alors $p\text{NH}_3 = -\log [\text{NH}_3] = 3,5$. Ainsi : $\% \text{Co}^{3+} = \% [\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+} = \% [\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{3+} = \% [\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+} = \% [\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+} = 0$; $\% [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} = 12$; $\% [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 88$.

Exercice 3

1) La concentration initiale en Fe^{3+} est : $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{2,00 \cdot 10^{-2} \times 20,0}{20,0 + 20,0} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration initiale en SCN^- est : $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{3,00 \cdot 10^{-2} \times 20,0}{20,0 + 20,0} = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

	$Fe^{3+} +$	$S_2O_3^{2-} =$	$[FeS_2O_3]^+$
El	0,0100	0,0150	0
Equilibre	$0,0100 - x$	$0,0150 - x$	x

$$K = \beta = \frac{[FeS_2O_3]^+}{[Fe^{3+}][S_2O_3^{2-}]} \quad \text{Ainsi : } 10^{2,1} = \frac{x}{(0,0100 - x)(0,0150 - x)} \quad \text{donc } x = 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On en déduit $[Fe^{3+}] = 0,0100 - 5,46 \cdot 10^{-3} = 4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$[S_2O_3^{2-}] = 0,0150 - 5,46 \cdot 10^{-3} = 9,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$[FeS_2O_3]^+ = 5,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 4

1) On a autant de NH_3 que de NH_4^+ onc $pH = pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$.

2) On a d'abord la formation du 1^{er} complexe : $K_1^0 = 10^{3,3} = \frac{x}{(0,4 - x)(10^{-3} - x)}$ d'où $x \approx 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Etat	$Ag^+ +$	$NH_3 =$	$Ag(NH_3)^+$
El	0,4	10^{-3}	0
EF	0,399	ε	10^{-3}

On ne peut ensuite pas former le 2nd complexe par réaction classique de formation, car il n'y a plus de ligand pour le faire. Par contre, on peut former le 2nd complexe par réaction de dismutation du 1^{er} complexe :

Etat	$2 [Ag(NH_3)]^+ =$	$Ag^+ +$	$[Ag(NH_3)_2]^+$
El	10^{-3}	0,399	0
EF	$10^{-3} - 2x$	$0,399 + x$	x

$$K_2^0 = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = \frac{\beta_2}{\beta_1^2} = 10^{0,6} = \frac{x(0,399 + x)}{(10^{-3} - 2x)^2} \quad \text{d'où } x = 9,60 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

D'où la composition finale du système : $[NH_4^+] = [Ag(NH_3)^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Ag^+] = 0,399 \text{ mol.L}^{-1}$; $[Ag(NH_3)_2^+] = 9,60 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ et enfin $[NH_3] = \varepsilon = \frac{[Ag(NH_3)]^+}{K_1^0 \cdot [Ag^+]} = \frac{10^{-3}}{10^{3,3} \times 0,399} = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

D'où la nouvelle valeur du pH : $pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9,2 + \log \frac{1,26 \cdot 10^{-6}}{10^{-3}} = 6,3$.

CORRECTION TD DE PRECIPITATION

Exercice 1

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
El	s		0		0
Equilibre	0		s		s

$$K_s = [Ag^+]_{\text{éq}} \cdot [Cl^-]_{\text{éq}}$$

$$K_s = s^2$$

$$s = K_s^{1/2} = 10^{-9,7/2} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

	Ag ₂ CrO ₄	=	2 Ag ⁺	+	CrO ₄ ²⁻
El	s		0		0
Equilibre	0		2.s		s

$$K_s = [Ag^+]_{\text{éq}}^2 \cdot [CrO_4^{2-}]_{\text{éq}}$$

$$K_s = (2.s)^2 \cdot s = 4.s^3$$

$$s = (K_s/4)^{1/3} = 7,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

	Ag ₃ PO ₄	=	3 Ag ⁺	+	PO ₄ ³⁻
El	s		0		0
Equilibre	0		3.s		s

$$K_s = [Ag^+]_{\text{éq}}^3 \cdot [PO_4^{3-}]_{\text{éq}}$$

$$K_s = (3.s)^3 \cdot s = 27.s^4$$

$$s = (K_s/27)^{1/4} = 4,65 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

Conclusion : on ne peut rien prédire sur les solubilités d'espèces qui possèdent un ion en commun.

Exercice 2

1)

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
El	s		0		0
Equilibre	0		s		s

$$K_s = [Ag^+]_{\text{éq}} \cdot [Cl^-]_{\text{éq}}$$

$$K_s = s^2$$

$$s = K_s^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

2)

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
El	s		0,20		0
Equilibre	0		0,20 + s		s

$$K_s = [Ag^+]_{\text{éq}} \cdot [Cl^-]_{\text{éq}}$$

$$K_s = s \cdot (0,20 + s)$$

$$s = 9 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}.$$

3)

	AgCl	=	Ag ⁺	+	Cl ⁻
El	s		0		0,50
Equilibre	0		s		0,50 + s

$$K_s = [Ag^+]_{\text{éq}} \cdot [Cl^-]_{\text{éq}}$$

$$K_s = s \cdot (0,50 + s)$$

$$s = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Exercice 3

1) $Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3 HO^-$

$$K_s = [Al^{3+}]_{\text{éq}} \cdot [HO^-]_{\text{éq}}^3 \text{ donc } [HO^-] = \left(\frac{K_s}{[Al^{3+}]} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-33}}{0,10} \right)^{1/3} = 2,2 \cdot 10^{-11}. \text{ D'où pH} = 3,33.$$

2)

	Al^{3+}	+	$3 Ox^{2-}$	=	$[Al(Ox)_3]^{3-}$
El	0,10		1		0
Equilibre	ϵ		0,70		0,10

$$\beta = \frac{0,10}{(0,70)^3} \cdot \epsilon \text{ donc } \epsilon = 2,9 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ Ainsi, } [Al^{3+}] \cdot [HO^-]^3 = 2,9 \cdot 10^{-14} \cdot \left(\frac{10^{-14}}{10^{-6,3}} \right)^3 = 2,3 \cdot 10^{-37} < K_s \text{ donc il n'y a}$$

pas de précipité.

Cherchons $[HO^-]$ telle que le précipité apparaisse donc telle que $[Al^{3+}] \cdot [HO^-]^3 = K_s$:

$$[HO^-] = \left(\frac{K_s}{[Al^{3+}]} \right)^{1/3} = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}. \text{ Ainsi } \mathbf{pH = 7,5}.$$

Exercice 41) La solution est colorée si $[[Fe(SCN)]^{2+}] > 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

	Fe^{3+}	+	SCN^-	=	$[Fe(SCN)]^{2+}$
El	0,001		0,1		0
Equilibre	$0,001 - x$		$0,1 - x$		x

$$K^0 = \beta = 10^{2,0} = \frac{x}{(0,001 - x)(0,1 - x)}. \text{ Ainsi } x = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} > 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc la solution est colorée.}$$

2) La couleur disparaît quand $[[Fe(SCN)]^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{On a } [SCN^-] \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } \beta = 10^{2,0} = \frac{[[Fe(SCN)]^{2+}]}{[Fe^{3+}] \cdot [SCN^-]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-6}}{[Fe^{3+}] \cdot 0,1}, \text{ donc } [Fe^{3+}] = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{Il se forme } Fe(OH)_3 \text{ donc } K_s = [Fe^{3+}] \cdot [HO^-]^3. \text{ Ainsi } [HO^-] = \left(\frac{K_s}{[Fe^{3+}]} \right)^{1/3} = \left(\frac{10^{-36}}{3,2 \cdot 10^{-7}} \right)^{1/3} = 1,46 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Ainsi **pH = 4,2**.

3)

a. Réaction de dosage : $Ag^+ + SCN^- = Ag(SCN)$

$$\text{A l'équivalence : } n(Ag^+ \text{ initial}) = n(SCN^- \text{ versé}) \text{ soit } C_{Ag^+} \cdot V_{sol} = C_{SCN^-} \cdot V_{eq} \text{ et donc } V_{eq} = \frac{C_{Ag^+} \cdot V_{sol}}{C_{SCN^-}}$$

$$V_{eq} = \frac{9,5 \cdot 10^{-2} \times 10 \cdot 10^{-3}}{0,1} = 9,5 \text{ mL}$$

b. Lorsque la couleur apparaît, $[[Fe(SCN)]^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. De plus,

$$[Fe^{3+}] = \frac{C \cdot V_{initial}}{V_{sol}} = \frac{C \cdot V_{initial}}{V_{initial} + V_{eq}} = \frac{10^{-2} \times 10}{10 + 9,5} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{D'autre part : } \beta = \frac{[[Fe(SCN)]^{2+}]}{[Fe^{3+}] \cdot [SCN^-]} \text{ donc on aboutit à } [SCN^-] = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.$$

$$\text{Enfin, comme } K_s = [Ag^+] \cdot [SCN^-] \text{ alors } [Ag^+] = \frac{K_s}{[SCN^-]} = \frac{10^{-12}}{6,3 \cdot 10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} : \text{très faible.}$$

On peut donc considérer que tout Ag^+ a précipité au moment du changement de couleur. Fe^{3+} est donc un bon indicateur coloré.