

Ex N°1

corrige TD N°4

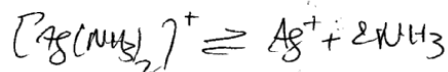
- a/- $\text{Cu}^{+2} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: (charge : +2)
b/- $\text{Fe}^{+3} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: (charge : -3)
c/- $\text{Fe}^{+2} + 6\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$: (charge : -4)
d/- $\text{Hg}^{+2} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons [\text{HgI}_4]^{2-}$: (charge : -2)
e/- $\text{Ni}^{+2} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: (charge : +2)

Ex N°2

- $\text{K}_2[\text{NiF}_6] \rightarrow 2\text{K}^+ + \underbrace{[\text{NiF}_6]^{2-}}_{\text{anion}}$: hexa fluoro nickelate (II) de potassium
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$: tétra ammine cuivre (II)
- $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: Hexa aqua aluminium (III)
- $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$: Thiocyanato fer (II)
- $[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_3]^{2+}$: triammine nitro cobalt (II)
- $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$: tétra aqua dichloro chrome (III)

Ex N°3

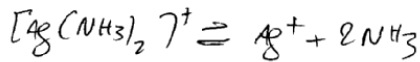
1/- équation de dissociation de ce complexe



2/- Expression de constante de dissociation de ce complexe

$$K_D = \frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

3/- calcul de la valeur de la constante de dissociation du complexe

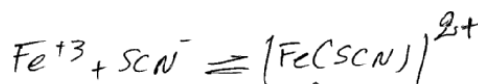


$$\alpha = [\text{Ag}^+] = 5,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$K_D = \frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{(2 \times 5,85 \cdot 10^{-4})^2 \times 5,85 \cdot 10^{-4}}{(2 \cdot 10^{-2} - 5,85 \cdot 10^{-4})}$$

$$K_D = 4,12 \cdot 10^{-8}$$

Ex N° 4



$$K_{f1} = 100 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-]} \quad (1)$$

$$K_{f2} = \frac{1}{K_{d1}} = \frac{1}{0,01} = 100$$

initialement $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3}$, $[\text{SCN}^-] = 0,1 \text{ mol/l}$ grand excès

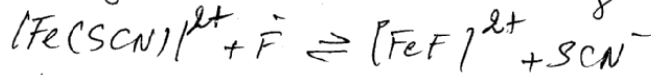
pratiquement tous les ions Fe^{3+} sont complexés

$$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} \approx 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{SCN}^-] = 0,1 - 10^{-3} = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

d'après (1) $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$

le complexe $[\text{FeF}]^{2+}$ ayant une constante de formation 1000 fois supérieure à celle de $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ il y a un échange de ligand et la coloration rouge disparaît



$$K = \frac{[\text{FeF}]^{2+} \cdot [\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} \cdot [\text{F}^-]} = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = 3160$$

à la limite $[\text{FeF}]^{2+} = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{SCN}^-] = 0,1 \text{ mol/l}$

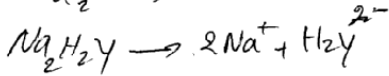
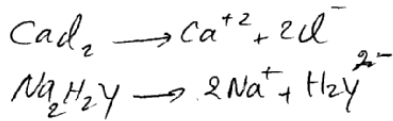
$$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \text{ d'où } [\text{F}^-]_{\text{libre}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{d'où } [\text{F}^-]_{\text{total}} = [\text{F}^-]_{\text{libre}} + [\text{FeF}]^{2+}$$

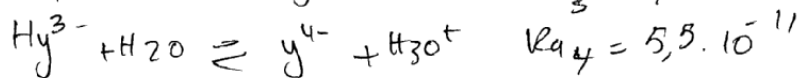
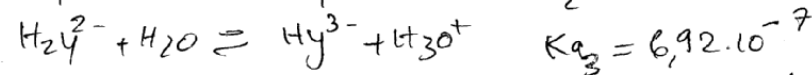
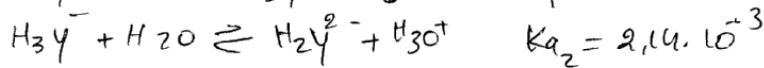
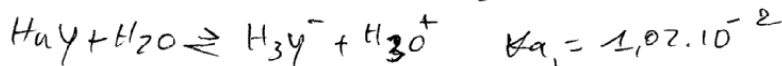
$$[F]_{\text{total}} = [F]_{\text{libre}} + [FeF]^{2+} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

soit $1,1 \cdot 10^{-4}$ mol de NaF dans 100 ml.

Ex N° 1



L'EDTA est un tétra acide H_4Y qui se dissocie dans l'eau selon les équilibres successifs :



quelque soit le pH, L'EDTA existe sous les formes suivantes : Y^{4-} , HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- , H_4Y

$$K_y = \frac{[Y^{4-}]}{[Y^{4-}]}$$

$$[Y^{4-}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

$$\Rightarrow \alpha_y = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a4}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a4}K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a4}K_{a3}K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_{a4}K_{a3}K_{a2}K_{a1}}$$

il existe des abaques qui donnent les valeurs de α_y à différents pH

$$\alpha_y = 8,9$$

$$K'_d = \alpha_y \cdot K_d \quad (K'_d: \text{constante conditionnelle de stabilité})$$

$$K'_d = 8,9 \cdot 10^{-4} \Rightarrow pK'_d = 9,75$$

et calcul des concentrations : on applique le principe de conservation de la matière

$$[Ca^{+2}]_{\text{tot}} = [CaY]^{2-} + [Ca^{+2}]_{\text{libre}} = 0,02 \text{ mol/l}$$

$$[Y]_{\text{total}} = [CaY]^{2-} + Y' = 0,03 \text{ mol/l}$$

comme $pK_d' > 7$ est que $Y_{\text{tot}} \gg [Ca^{2+}]_{\text{total}}$
 on accepte l'approximation suivante.

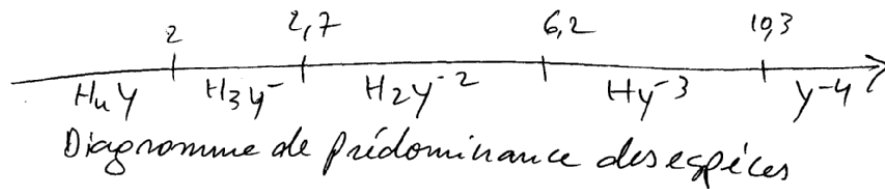
$$[CaY] = [Ca^{2+}]_{\text{total}} = 0,02 \text{ mol/l}$$

donc $Y' = 0,01 \text{ mol/l} \Rightarrow Y^{-4} = \frac{Y'}{\alpha_Y} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

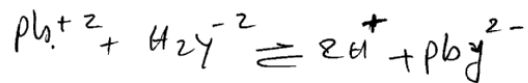
$$K_d' = \frac{[Ca^{2+}]_{\text{libre}} \times Y'}{[CaY]^2} \Rightarrow [Ca^{2+}]_{\text{libre}} = 3,57 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

Ex N° 6

* le dosage s'effectue en milieu tamponné à $pH = 4,9$ la
 forme majoritaire de EDTA à ce pH est H_2Y^{-2}



* l'équation de réaction de dosage.



* calcul de la concentration molaire de Pb^{+2} dans la
 solution S:

à l'équivalence les quantités de matières des réactifs
 sont en proportions stœchiométriques

$$n(Pb^{+2}) = n(H_2Y^{-2})$$

$$C_{Pb^{+2}} = \frac{26,7 \times 5 \cdot 10^{-3}}{25} = 5,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$