# TD N° 5 corrigé type
## équilibre de complexation

1/- Exercice I :

$[Hg(CN)_4]^{2-}$ : ion tétracyanomercurate (II)

$[Pt\,Cl_2(NH_3)_2]$ : diamminedichloroplatine (II)

$[Pd\,(CO)_4]$ : tétracarbonyle palladium (0)

$[Co\,(SO_4)\,(NH_3)_5]\,Br$ : Bromure de pentaamminesulfatocobalt (III)

$[Co\,Br\,(NH_3)_5]\,SO_4$ : Sulfate de pentamminebromocobalte (III)

$[Hg(CN)_4]^{2-}$ : ion tétracyanomercurate (II)

$[Al\,(OH)_4\,(H_2O)_2]^-$ : ion diaquotétrahydroaluminium (III)

2/- chlorure de tétraamminedichlorcobalt (III) : $[Co\,Cl_2(NH_3)_4]\,Cl$

* Hexacyanoferrate (II) : $[Fe\,(CN)_6]^{2-}$
* Hexaaquanickel (II) : $[Ni\,(H_2O)_6]^{2+}$
* tétrafluoroaluminium (III) : $[Al\,F_4]^-$
* chlorure de tétraamminedichlorocobalt (III) $[Co\,Cl_2(NH_3)_4]\,Cl$.
* pentacarbonyle de Fer $Fe(CO)_5$

Ex N° 2

Calculer la constante de formation du complexe tétraamminezinc (II)

$$Zn^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| t=0 | $10^{-2}$ | 1 | 0 |
| | $10^{-2}$ | $1-4.10^{-2}$ | $10^{-2}$ |

$$K_f = \frac{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} = \frac{10^{2-}}{10^{-7}(0,96)^4} = 1,17.10^5$$

$$K_f = 1,17.10^5$$

EX N°3

plus Kd ↓ plus pKd ↑ → plus le complexe sera stable.

celui qui possède le pKd le plus élevé sera le complexe le plus stable

- $[LiY]^{3-} + Ca^{2+} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} [CaY]^{2-} + Li^{+2}$ la réaction a lieu dans le sens ①
  pKd = 2,8

- $[Hg(SCN)_2] + Fe^{3+} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} [Fe(SCN)]^{2+} + [Hg(SCN)]^{+}$
  pKd = 9 ; pKd = 2,1

  la réaction n'a pas lieu dans le sens ①

- $[FeF]^{2+} + SCN^- \underset{2}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} [Fe(SCN)]^{2+} + F^-$ pas de réaction dans le sens ①
  pKd = 5,5 ; pKd = 2,1

- $[BaY]^{2-} + Ca^{2+} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} [CaY]^{2-}$ la réaction a lieu sens ①
  pKd = 7,8 ; pKd = 10,7

- $[FeF]^{2+} + Al^{3+} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} [AlF]^{2+} + Fe^{3+}$ la réaction a lieu dans les sens ① pas de réaction dans le sens ②
  pKd = 5,5 ; pKd = 6,1

- $[FeF]^{2+} + Y^{4-} \underset{②}{\overset{①}{\rightleftharpoons}} [FeY]^- + F^-$ la réaction a lieu sens ①
  pKd = 5,5 ; pKd = 25

Exercice 4 :

1/- Détermination les concentrations $Ce^{3+}$, $F^-$, $CeF^{2+}$ dans la solution

- la dissolution du sel $NaF \longrightarrow Na^+ + F^-$

$$[Na^+] = [F^-] = 0,2M$$

- après mélange les concentrations deviennent

$$[Na^+] = [F^-] = \frac{0,2 \times 20}{40} = 0,1M$$

- la dissolution du sel $Ce_2(SO_4)_3$ donne :

$$[Ce^{3+}] = 2 \times 0,1 = 0,2M, \quad [SO_4^{2-}] = 3 \times 0,1 = 0,3M$$

- après mélange les concentrations deviennent

$$[Ce^{3+}] = 0,1M \text{ et } [SO_4^{2-}] = 0,15M$$

| | $Ce^{3+}$ | + $F^-$ | $\rightleftharpoons$ $CeFe^{2+}$ |
|---|---|---|---|
| $t=0$ | 0,1 | 0,1 | 0 |
| $t_{eq}$ | $0,1-x=\varepsilon$ | $0,1-x=\varepsilon$ | $x=0,1$ |

on calcul $\varepsilon$ $\quad K_f = \frac{[CeF^{2+}]}{[Ce^{3+}][F^-]} = \frac{[CeF^{2+}]}{\varepsilon^2}$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{[CeF^{2+}]}{K_f}} \Rightarrow \varepsilon = 2,81.10^{-3}M \qquad \boxed{K_f = 10^{4,1}}$$

donc : $[F^-] = 2,81.10^{-3}M$, $[Ce^{+3}] = 2,81.10^{-3}M$, $[CeF^{2+}] = 0,1M$

② à la solution obtenue, on ajoute sans dilution une quantité d'acide HCl jusqu'à ce que 50% du cérium (III) soit complexé. Determiner les concentration de $Ce^{3+}$, $F^-$, $CeF^{2+}$ après cet ajout de HCl, en déduire le pH de la solution

Après l'ajout de HCl on aura une dissociation du complexe selon la réaction globale :

$$CeF^{2+} + H^+ \rightleftharpoons HF + Ce^{3+}$$

on a dissociation de 50% du complexe alors

$$[CeF^{2+}] = [Ce^{3+}] = 0{,}05\,M$$

$$K_f = \frac{[CeF^{2+}]}{[Ce^{3+}][F^-]} = \frac{1}{[F^-]} \Rightarrow [F^-] = \frac{1}{K_f} = 7{,}94.10^{-5}\,M$$

* en déduire le pH de la solution

$[HF] = 0{,}05\,M$ et $[F^-] = 7{,}94.10^{-5}\,M$.

et aussi : $K_a = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \frac{[HF]}{[F^-]}$

$[H_3O^+] = 0{,}4\,M \Rightarrow -\lg[H_3O^+] = pH = \underline{0{,}4}$

<u>Exercice 5 :</u>

1/- dans $V = 1$ litre

| | $Cu^{2+}$ | $+\ 4NH_3$ | $\rightleftharpoons (Cu(NH_3)_4)^{2+}$ |
|---|---|---|---|
| EI | $n_0 = 0{,}1$ | $n_1 = 0{,}4$ | 0 |
| EF | $n_0 - x$ | $n_1 - 4x$ | $x = 0{,}1$ mol. |
| | $= 0{,}1 - x = 0$ | $= 0{,}4 - 4x = 0$ | $x = 0{,}1$ |

$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}_{EF}}{[Cu^{2+}]_{EF} \cdot [NH_3]^4_{EF}} = \frac{1}{K_D} = 4.10^{12}$$ donc on peut considérer la réaction comme totale

(4)

$[NH_3] = 4[Cu^{2+}]$ $\quad K_f = \dfrac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$, $K_d = \dfrac{1}{K_f}$

$K_d = \dfrac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$ et $[Cu^{2+}] = \dfrac{[NH_3]}{4}$

$K_d = \dfrac{[NH_3]^5}{4 \times 0,1} \Rightarrow [NH_3] = \sqrt[5]{0,4 \times K_d} = 2,5.10^{-3} M$

$\boxed{[Cu^{2+}] = 6,25.10^{-4} M}$

② $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$

$(NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O) \times 4$

$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_3O^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4^+ + 4H_2O$

$K = \dfrac{[Cu^{2+}][NH_4^+]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}[H_3O^+]^4} = \dfrac{1}{K_f.K_a^4} = 1,6.10^{24}$

Pour 50% du complexe est détruit à 50%, il doit rester 50% de la quantité initiale dans la forme de $Cu^{2+}$

$[Cu^{2+}] = \dfrac{50}{100} C_0 = 0,01 M$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+} = \dfrac{50}{100} C_0 = 0,05 M$

$[NH_4^+] = 4[Cu^{2+}] = 0,2 M$.

$[H_3O^+] = \sqrt[4]{\dfrac{[Cu^{2+}][NH_4^+]^4}{K[Cu(NH_3)_4]^{2+}}} = 1,8.10^{-7} M$

$\Rightarrow pH = 6,7$

Ex N° 6

1- Détermination de concentration de $Ag^+$ et $CH_3COO^-$

$K_s = [Ag^+][CH_3COO^-] = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = 4,5.10^{-2}\ M$

$[Ag^+] = [CH_3COO^-] = 4,5.10^{-2}\ M$

② $Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$ $\quad K_f = \dfrac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$

On a :

$$CH_3COOAg \rightleftharpoons Ag^+ + CH_3COO^-$$
$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

$$CH_3COOAg + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + CH_3COO^-$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $t=0$ | $n_0$ | $n_1$ | 0 | 0 |
| tep | $n_0 - x$ | $n_1 - 2x$ | $x$ | $x$ |

$n_0 - x = 0 \Rightarrow n_0 = x = 0,1\ mol$

$n_{[Ag(NH_3)_2]^+} = n_0$ , $CH_3COO^- = x = 0,1$

$K = \dfrac{[Ag(NH_3)_2]^+[CH_3COO^-]}{[NH_3]^2} = K_s \cdot K_f = 3,2.10^4$

la solution $V = 1$ litre $\Rightarrow C = \dfrac{n}{V} \Rightarrow C = n$.

$K = \dfrac{(0,1)^2}{(n_1 - 0,2)^2} = 3,2.10^4 \Rightarrow n_1 = n_{NH_3} = 0,2\ mol$