

TD N° 5 corrigé type  
équilibre de complexation

1/- Exercice 1:

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

$[PtCl_2(NH_3)_2]$  : diammine dichloroplatine(IV)

$[Pd(CO)_4]$  : tétra carbonyle palladium(0)

$[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$  : bromure de pentaammine sulfatocobalt(III)

$[CoBr(NH_3)_5]SO_4$  : sulfatocobaltate pentammine bromo cobalte(III)

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

$[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$  : ion tétra hydroxy aluminium(III)

2/- chlorure de tétra ammine dichlorocobalt(III) :  $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$

\* Hexacyanoferrate(II) :  $[Fe(CN)_6]^{4-}$

\* Hexa aqua nickel(II) :  $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$

\* tétra fluorooaluminium(III) :  $[AlF_4]^-$

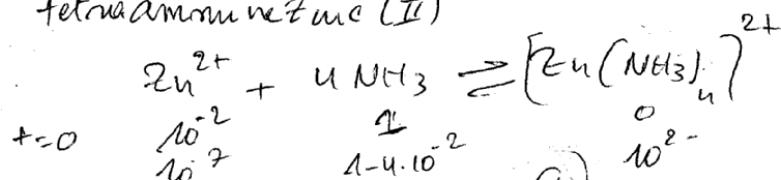
\* chlorure de tétra ammine dichlorocobalt(III)

$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$

\* Penta carbonyle de Fer  $Fe(CO)_5$

Ex N° 2

calculer la constante de formation du complexe tétraammine zinc(II)



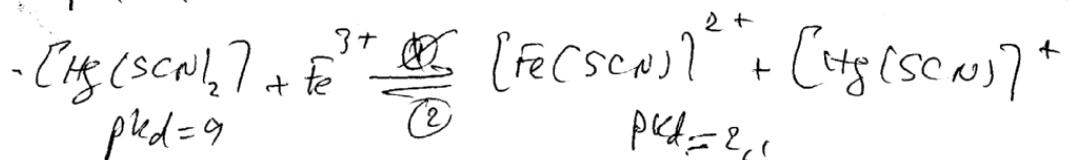
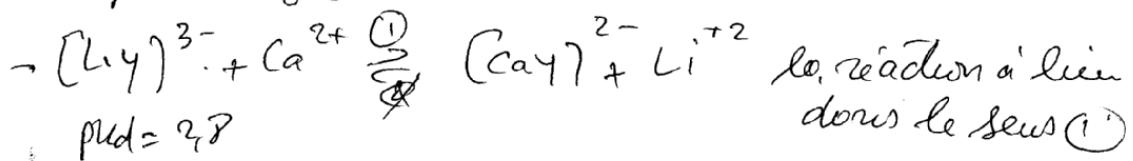
$$K_f = \frac{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} = \frac{10^{2-}}{10^7 (0,96)^4} = 1,17 \cdot 10^5$$

$$K_f = 1,17 \cdot 10^5$$

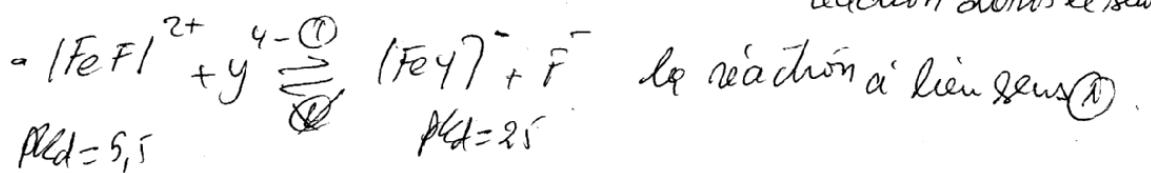
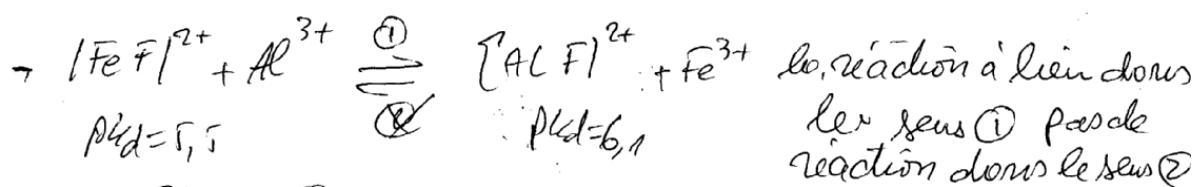
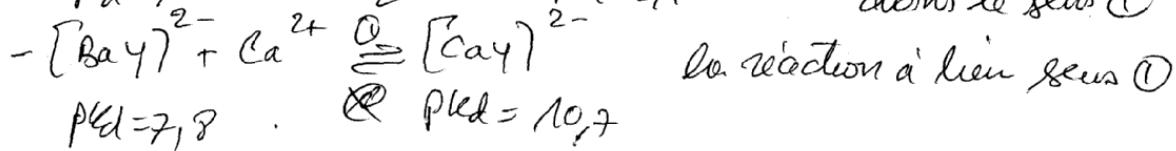
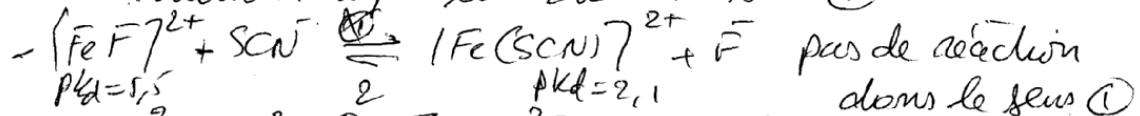
Ex N°3

plus Kd  $\downarrow$  plus pKd  $\uparrow$   $\rightarrow$  plus le complexe sera stable

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



la réaction n'a pas lieu dans le sens ①



$$pKd = 2,5$$

Exercice 4 :

1/- Déterminer les concentrations  $[Ca^{2+}]$ ,  $[F^-]$ ,  $[AlF^{2+}]$  dans la solution

- la dissolution du sel  $\text{NaF} \rightarrow \text{Na}^+ \text{F}^-$

$$[\text{Na}^+] = [\text{F}^-] = 0,2 \text{M}$$

- après mélange les concentrations deviennent

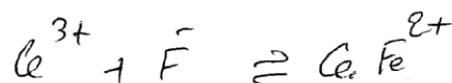
$$[\text{Na}^+] = [\text{F}^-] = 0,2 \frac{20}{40} = 0,1 \text{M}$$

- la dissolution du sel  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  donne :

$$[\text{Ce}^{3+}] = 2 \times 0,1 = 0,2 \text{M}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 3 \times 0,1 = 0,3 \text{M}$$

- après mélange les concentrations deviennent

$$[\text{Ce}^{3+}] = 0,1 \text{M} \text{ et } [\text{SO}_4^{2-}] = 0,15 \text{M}$$



$$t=0 \quad 0,1 \quad 0,1 \quad 0$$

$$t \neq 0 \quad 0,1-x \quad 0,1-x \quad x$$

on calcule  $\varepsilon$

$$K_F = \frac{[\text{CeF}^{2+}]}{[\text{Ce}^{3+}][\text{F}^-]^2} = \frac{[\text{CeF}^{2+}]}{\varepsilon^2}$$

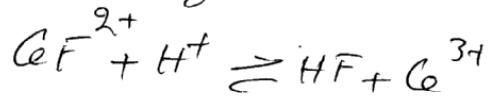
$$\varepsilon = \sqrt{\frac{[\text{CeF}^{2+}]}{K_F}} \Rightarrow \varepsilon = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$K_F = 10^{4,1}$$

$$\text{donc: } [\text{F}^-] = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{M}, \quad [\text{Ce}^{3+}] = 2,81 \cdot 10^{-3} \text{M}, \quad [\text{CeF}^{2+}] = 0,1 \text{M}$$

② à la solution obtenue, on ajoute sans dilution une quantité d'acide HCl jusqu'à ce que 50% du céniun (III) soit complexé. Déterminer les concentrations de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CeF}^{2+}$  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 :



On a dissociation de 50% du complexe alors

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

$$k_f = \frac{[CeF^{2+}]}{[Ce^{3+}][F^-]} = \frac{1}{[F^-]} \Rightarrow [F^-] = \frac{1}{k_f} = 7,94 \cdot 10^{-5} M$$

\* en déduire le pH de la solution

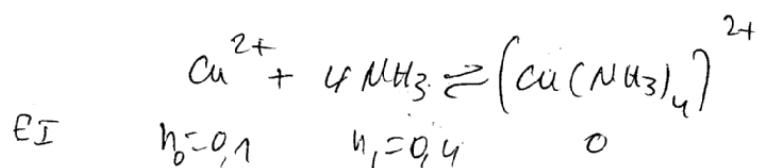
$$[HF] = 0,05 M \text{ et } [F^-] = 7,94 \cdot 10^{-5} M$$

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

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

Exercice 5:

1L d'eau V=1Litre



$$EI \quad n_0 = 0,1 \quad n_1 = 0,4 \quad 0$$

$$EF \quad n_0 - x \quad n_1 - 4x \quad x = 0,1 \text{ mol.}$$

$$= 0,1 - x \quad = 0,4 - 4x = 0 \quad x = 0,1$$

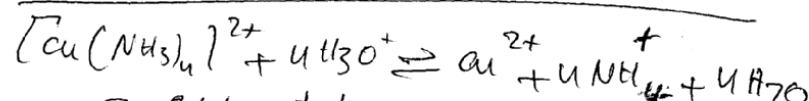
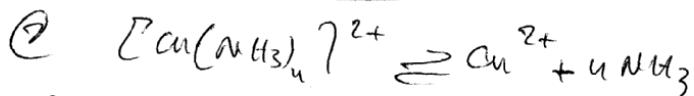
$$K_f = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}]_{EF} \cdot [NH_3]_{EF}^4} = \frac{1}{K_D} = 4 \cdot 10^{12} \text{ donc on peut} \\ \text{considérer la réaction} \\ \text{comme totale.}$$

$$[\text{NH}_3] = u [\text{Cu}^{2+}] \quad K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}, \quad K_d = \frac{1}{K_f}$$

$$K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+} [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} \quad \text{et} \quad [\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{NH}_3]}{4}$$

$$K_d = \frac{[\text{NH}_3]^5}{4 \times 0,1} \Rightarrow [\text{NH}_3] = \sqrt[5]{0,4 \times K_d} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_4^+]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{H}_3\text{O}^+]^4} = \frac{1}{K_f \cdot K_a^4} = 1,6 \cdot 10^{-84}$$

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

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{50}{100} S_0 = 0,05 \text{ M}, \quad [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = \frac{50}{100} S_0 = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = u [\text{Cu}^{2+}] = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt[4]{\frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_4^+]^4}{K [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}} = 1,8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$\rightarrow \text{pH} = 6,7$$

Exercice 6

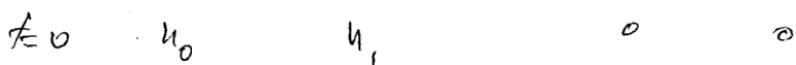
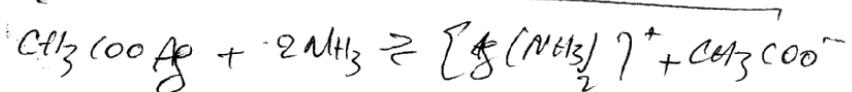
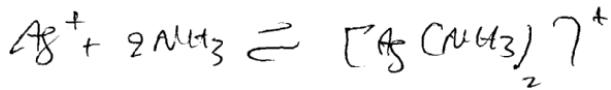
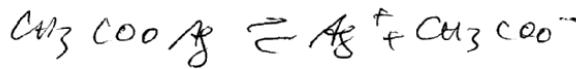
Détermination de concentration des  $\text{Ag}^+$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

$$K_s = (\text{Ag}^+)(\text{CH}_3\text{COO}^-) = s^2 \Rightarrow s = \sqrt{K_s} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\textcircled{2} \quad \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \quad K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

On a :



$$n_0 - x = 0 \Rightarrow n_0 = x = 0,1 \text{ mol}$$

$$n[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = n_0, \quad \text{CH}_3\text{COO}^- = x = 0,1$$

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = K_s \cdot K_f = 3,2 \cdot 10^4$$

$$\text{Donc } V = 1 \text{ litre} \Rightarrow C = \frac{n}{V} \Rightarrow C = n.$$

$$K = \frac{(0,1)^2}{(n_1 - 0,2)^2} = 3,2 \cdot 10^4 \Rightarrow n_1 = n_{\text{NH}_3} = 0,2 \text{ mol}$$