

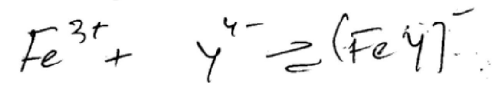
EX N° 4

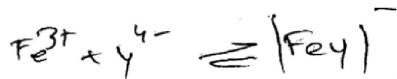
deux réactions ont lieu et entrent en compétition



$K_{f1} = \frac{[BaY]^{2-}}{[Ba^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} = 10^{7,8}$ $K_{f2} = \frac{[FeY]^-}{[Fe^{3+}] \cdot [Y^{4-}]} = 10^{25}$

on peut considérer que c'est le fer qui se complexe en premier (très grande constante de formation)





B.I. 0,010 0,005 mol/l

E.p. 0,010-x 0,005-x x=0,005
= 0,005 = ε

l'ion Y^{4-} est totalement consommé et il n'en reste plus pour complexer Ba^{2+}

$$K_{f2} = \frac{[\text{FeY}^{-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{25} \Rightarrow [\text{Y}^{4-}] = \frac{[\text{FeY}^{-}]}{[\text{Fe}^{3+}] \times 10^{25}} = 1,0 \cdot 10^{-25} \text{ mol/l}$$

l'ion Ba^{2+} ne peut pas être complexé (plus de Y^{4-}) so. concentration vaut 0,010 mol/l

$$K_{f1} = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 10^{7,8} \Leftrightarrow [\text{BaY}^{2-}] = 10^{7,8} \times [\text{Ba}^{2+}][\text{Y}^{4-}]$$

$$[\text{BaY}^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ mol/l}$$

Bilan:

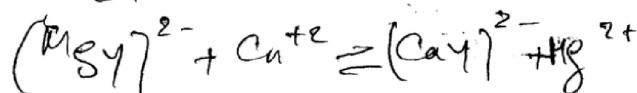
$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,005 \text{ mol/l}, [\text{Ba}^{2+}] = 0,010 \text{ mol/l}, [\text{FeY}^{-}] = 0,005 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = 1,0 \cdot 10^{-25} \text{ mol/l}, [\text{BaY}^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ mol/l}$$

Ex 5

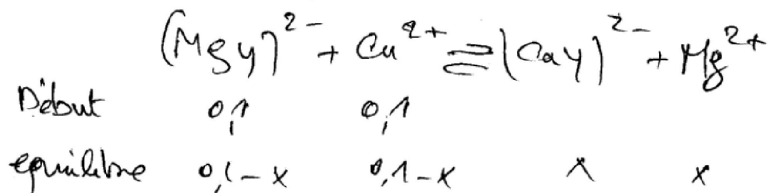
la constante de formation de $[\text{CaY}]^{2-}$ est plus grande que celle de formation de $[\text{MgY}]^{2-}$. on peut donc penser que les ions calcium vont réagir préférentiellement sur les ions Y^{4-} .

on écrit l'équation de la réaction et on calcule sa constante:



$$K_f = \frac{[Mg^{2+}][CaY]^{2-}}{[MgY]^{2-} \cdot [Ca^{2+}]} = \frac{K_f [CaY]^{2-}}{K_f [MgY]^{2-}} = 10^{1,9}$$

cette réaction ne peut pas être considérée comme totale (limite pour un dosage), on peut remplir un tableau d'avancement:



$$K_f = \frac{x^2}{(0,1-x)^2} = 10^{1,9} \text{ soit } \frac{x}{0,1-x} = 8,9 \text{ donc } x = 0,09 \text{ mol/l}$$

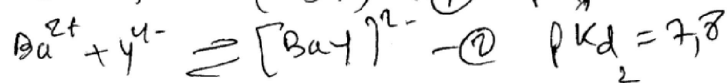
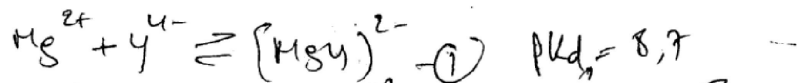
Bilan:

$$[Ca^{2+}] = 0,010 \text{ mol/l}, [Mg^{2+}] = 0,090 \text{ mol/l}$$

$$[CaY]^{2-} = 0,090 \text{ mol/l}, [MgY]^{2-} = 0,010 \text{ mol/l}$$

Ex N° 6

les ions complexes ne sont pratiquement pas dissociés



$$[Y^{4-}] = [Ba^{2+}] + [Mg^{2+}]$$

$$K_{d_1} = \frac{[Mg^{2+}][Y^{4-}]}{[MgY]^{2-}} \Rightarrow [Mg^{2+}] = \frac{K_{d_1} [MgY]^{2-}}{[Y^{4-}]}$$

$$[Ba^{2+}] = K_{d_2} \frac{[BaY]^{2-}}{[Y^{4-}]}$$

en sommant les deux dernières relations et en posant

$$[MgY]^{2-} = c_1 \quad \text{et} \quad [BaY]^{2-} = c_2$$

$$[Y^{4-}] = K_{d1} [MgY]^{2-} / [Y^{4-}] + K_{d2} [BaY]^{2-} / [Y^{4-}]$$

$$\Rightarrow [Y^{4-}]^2 = K_{d1} c_1 + K_{d2} c_2$$

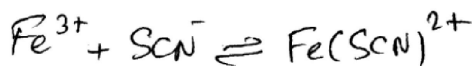
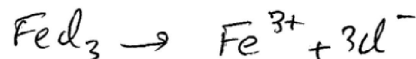
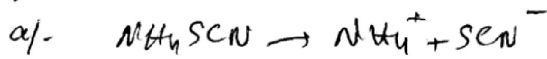
$$Y^{4-} = \sqrt{K_{d1} c_1 + K_{d2} c_2} = 1,47 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[Mg^{2+}] = K_{d1} c_1 / [Y^{4-}] = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \Rightarrow pMg^{2+} = 4,87$$

$$[Ba^{2+}] = K_{d2} c_2 / [Y^{4-}] = 2,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \Rightarrow pBa^{2+} = 5,97$$

Ex N° 7

1/-



$$K_f = \frac{[Fe(SCN)]^{2+}}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

on pose $x = [Fe(SCN)]^{2+}$

- conservation de la matière pour le fer :

$$10^{-3} = [Fe^{3+}] + [Fe(SCN)]^{2+} = [Fe^{3+}] + x$$

$$[Fe^{3+}] = 10^{-3} - x$$

conservation de la matière pour le sulfocyanure

$$1 = [SCN^-] + [Fe(SCN)]^{2+} = [SCN^-] - x \Rightarrow [SCN^-] = 1 - x$$

$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{x}{(10^{-3}-x)(1-x)} = 10^2$$

$100x^2 - 101,1x + 0,1 = 0$ on a deux valeurs de x

$$x = 1,01 \quad \text{et} \quad x = 0,99 \cdot 10^{-3}$$

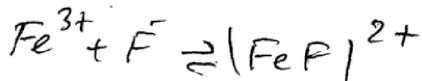
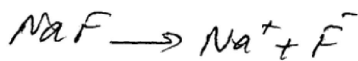
Pratiquement tout le Fe^{3+} en solution est complexé

Seule la deuxième valeur est donc acceptable

$$x = [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 0,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

b) - d'après l'énoncé, au moment où la coloration rouge disparaît de la solution, il reste :

$$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 10^{-6} \text{ mol/l.}$$



Soit y : la quantité de NaF qu'il faut ajouter pour avoir 10^{-6} mol/l en $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

* conservation de la matière pour le fluorure :

$$y = [\text{F}^-] + [\text{FeF}]^{2+}$$

$$[\text{SCN}^-] = 1 - x = 1 - 10^{-6} \approx 1$$

$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{K_f [\text{SCN}^-]} = \frac{10^{-6}}{10^2 \cdot 1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-8} \text{ mol/l.}$$

conservation de la matière pour le fer

$$10^{-3} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeF}]^{2+} + [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$$

$$[\text{FeF}]^{2+} = 10^{-3} - [\text{Fe}^{3+}] - [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 10^{-3} - 10^{-8} - 10^{-6} \approx 10^{-3}$$

$$K_d = 3,2 \cdot 10^{-6} = \frac{[\text{F}^-][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{FeF}]^{2+}}$$

$$[\text{F}^-] = \frac{3,2 \cdot 10^{-6} \times [\text{FeF}]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-6} \times 10^{-3}}{10^{-8}} = 0,32 \text{ M}$$

$$y = [\text{F}^-] + [\text{FeF}]^{2+} = 0,32 + 10^{-3} = 0,321 \text{ mol/l}$$

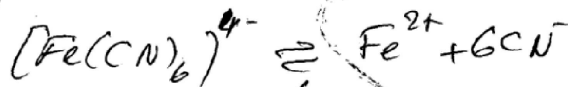
$$[\text{NaF}]_{\text{molaire}} (\text{mol/l}) = \frac{[\text{NaF}]_{\text{massique}} (\text{g/l})}{M (\text{g/mol})}$$

$$[\text{NaF}]_{\text{massique}} (\text{g/l}) = [\text{NaF}]_{\text{molaire}} (\text{mol/l}) \times M (\text{g/mol})$$

$$[\text{NaF}]_{\text{massique}} = 0,321 \times 42 = 13,48 \text{ g/l}$$

il faut donc ajouter 13,48 g de NaF par litre de solution

2/- équation de dissociation du complexe



$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$$

calcul des concentrations des différents ions



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

$$t_{\text{eq}} \quad 1-x \quad x \quad 6x$$

$$[\text{CN}^-] = 6x = 6,7 \cdot 10^{-6}, \quad [\text{Fe}^{2+}] = x = \frac{[\text{CN}^-]}{6} = 1,17 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1-x = 1 - 1,17 \cdot 10^{-6} \approx 1 \text{ mol/l}$$

$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 10^{-37} \Rightarrow K_f = \frac{1}{K_d} = 10^{37} \text{ donc } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \text{ très stable}$$