

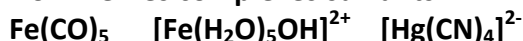


Corrigé- Série 3- Travaux dirigés de Chimie des Solutions Aqueuses

Mr. Najah Eldrissi A.

Exercice 1 :

(1) Nommer les complexes suivants :



(2) Donner les formules des complexes suivants :

Ion dichlorotetraaquachrome (III) Ion tetrahydroxodiaquaaluminate (III)

Rappel sur la Nomenclature des complexes :

Un certain nombre de règles sont utilisées pour nommer les complexes :

- Le nom du complexe doit se terminer par celui de l'atome central, suivi par son degré d'oxydation en chiffre romain,

- Sans terminaison, si le complexe est cationique ou neutre,

- Avec terminaison "ate", si le complexe est un anion.

- Les coordinats ou ligands, sont énoncés en tête, en commençant par les coordinats négatifs affectés par la terminaison "o", puis en citant les coordinats neutres sans terminaison.

Dans les formules : l'atome central est placé le premier suivi par les ligands anioniques, puis neutres et le tout entre crochets [].

Corrigé :

(1) $\text{Fe}(\text{CO})_5$: Pentacarbonylfer (0) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$: Ion hydroxopentaaquafer (III)

$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$: Ion tetracyanomercurate (II)

(2) Ion dichlorotetraaquachrome (III) : $[\text{Cr}(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

Ion tetrahydroxodiaquaaluminate (III) : $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$

Exercice 2 :

(1) A une solution de FeCl_3 10^{-3} M, on ajoute 1 M de sulfocyanure d'ammonium NH_4SCN . Il se forme le complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, de couleur rouge vif et de constante de formation $K_f = 10^2$

(a) Calculer la concentration de ce complexe en solution.

(b) On ajoute ensuite du NaF. Il se forme un autre complexe incolore FeF^{2+}

($K_d = 3,2 \cdot 10^{-6}$). On admet que la coloration rouge disparaît lorsqu'il ne reste dans la solution que 10^{-6} M de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$. Calculer la masse minimale de NaF qu'il faut ajouter pour faire disparaître cette coloration.

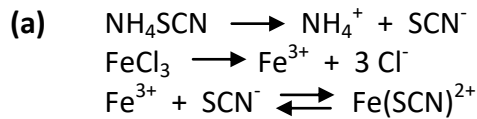
(On néglige la variation du volume de la solution pendant les différentes additions)

Donnée : $M(\text{NaF}) = 42$ g/mol.

(2) Dans une solution molaire d'hexacyanoferrate (II) de potassium, la concentration en ions CN^- libres est égale à $6,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Calculer la constante de dissociation K_d de l'ion complexe.

Corrigé :

(1)



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

On pose $x = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$

Conservation de la matière pour le Fer :

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

Conservation de la matière pour le sulfocyanure :

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

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

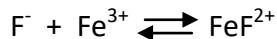
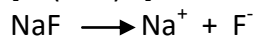
$$100x^2 - 101,1x + 0,1 = 0 \quad \text{On a deux valeurs de } x : 1,01 \text{ et } 0,99 \cdot 10^{-3}$$

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

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

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{K_f[\text{SCN}^-]} = \frac{10^{-6}}{10^2 \cdot 1} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

Conservation de la matière pour le fer : $10^{-3} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeF}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$

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

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

$$[\text{F}^-] = \frac{3,2 \cdot 10^{-6} [\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{3,2 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-3}}{10^{-8}} = 0,32 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$y = [\text{F}^-] + [\text{FeF}^{2+}] = 0,32 + 10^{-3} = 0,321 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NaF}]_{\text{molaire}} (\text{mol.L}^{-1}) = \frac{[\text{NaF}]_{\text{massique}} (\text{g.L}^{-1})}{\mathcal{M} (\text{g.mol}^{-1})}$$

$$[\text{NaF}]_{\text{massique}} (\text{g.L}^{-1}) = [\text{NaF}]_{\text{molaire}} (\text{mol.L}^{-1}) \cdot \mathcal{M} (\text{g.mol}^{-1}) = 0,321 \cdot 42 = 13,48 \text{ g.L}^{-1}$$

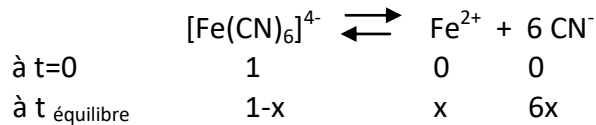
Il faut donc ajouter **13,48 g de NaF** par litre de solution.

(3) Equation de dissociation du complexe : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^-$

Constante 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 :



$$[\text{CN}^-] = 6x = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = x = [\text{CN}^-]/6 = 1,117 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1-x = 1 - 1,117 \cdot 10^{-6} \approx 1 \text{ mol/L}$$

Calcul de la valeur de K_d :

$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} = 10^{-37}$$

$$K_f = \frac{1}{K_d} = 10^{+37}$$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est très stable.

Exercice 3 :

(1) Déterminer la solubilité en mol/L et en g/L des composés suivants :

$$\text{CaCO}_3 : K_s = 8,7 \cdot 10^{-9} \quad \text{et} \quad \text{Cu}(\text{OH})_2 : K_s = 5,6 \cdot 10^{-20}$$

(2) De ces deux hydroxydes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$, quel est le plus soluble dans l'eau ?

Données : $K_s(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 10^{-17}$ et $K_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 3,7 \cdot 10^{-15}$

(3) Y aura-t-il précipitation :

(a) si on mélange 100 mL de CaCl_2 0,02 mol/L avec 100 mL de Na_2SO_4 $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

(b) si on mélange 250 mL d'une solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L avec 750 mL d'une solution de Na_2SO_4 $2,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L ?

On donne : $K_s(\text{CaSO}_4) = 2 \cdot 10^{-5}$ et $K_s(\text{PbSO}_4) = 2 \cdot 10^{-8}$

(4) On ajoute une solution de nitrate d'argent concentrée goutte à goutte à une solution aqueuse dont la concentration en ions Cl^- est de 0,1 mol/L et la concentration en ions Br^- est de 10^{-4} mol/L. De AgCl et AgBr , quel est celui qui précipitera en premier ?

Données : $K_s(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et $K_s(\text{AgBr}) = 7,7 \cdot 10^{-13}$

(5) Calculer le pH de précipitation de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans une solution 0,01 M en sulfate de cuivre. Donnée : $K_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 3,16 \cdot 10^{-19}$.

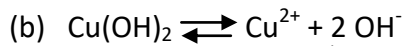
Corrigé :

(1)



$$K_s = s^2 \quad s = (K_s)^{1/2} = (8,7 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 9,327 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

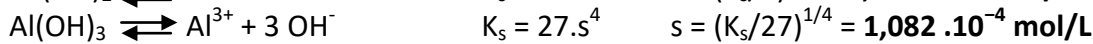
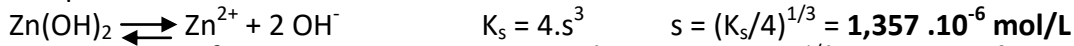
$$\text{Masse molaire de CaCO}_3 : M = 100,1 \text{ g/mol} \quad s = 9,327 \cdot 10^{-5} \times 100,1 = 9,337 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$$



$$K_s = 4.s^3 \quad s = (K_s/4)^{1/3} = (5,6 \cdot 10^{-20}/4)^{1/3} = \mathbf{2,41 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}}$$

$$\text{Masse molaire Cu(OH)}_2 : M = 97,5 \text{ g/mol} \quad s = 2,41 \cdot 10^{-7} \times 97,5 = \mathbf{2,350 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}}$$

(2) Comme les deux K_s n'ont pas la même expression, il est indispensable de calculer et de comparer les solubilités.



Al(OH)_3 est donc plus soluble que Zn(OH)_2 .

(3) Pour savoir s'il y a précipitation, on calcule le quotient réactionnel Q_s à l'instant du mélange et on le compare avec le K_s .

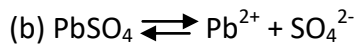


$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,02 \times 100 / (100+100) = 0,01 \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 4 \cdot 10^{-4} \times 100 / (100+100) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$Q_s = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-6} < K_s(\text{CaSO}_4) = 2 \cdot 10^{-5}$$

$Q_s < K_s$, il n'y a donc pas de précipité et la solution n'est pas saturée en sulfate de calcium.



$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-3} \times 250 / (250+750) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-3} \times 750 / (250+750) = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$Q_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 7,2 \cdot 10^{-7} > K_s(\text{PbSO}_4) = 2 \cdot 10^{-8}$$

$Q_s > K_s$, il y a donc un précipité de sulfate de plomb.

(4) On doit comparer la concentration en ions Ag^+ pour les deux sels en fonction des K_s respectifs.

Pour AgCl : $K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$

$$[\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-10} / 0,1 = \mathbf{1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}}$$

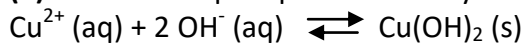
Pour AgBr : $K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}^-]$

$$[\text{Ag}^+] = K_s / [\text{Br}^-] = 7,7 \cdot 10^{-13} / 10^{-4} = \mathbf{7,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}}$$

La concentration maximale possible pour Ag^+ est plus petite pour AgCl.

C'est donc AgCl qui va précipiter en premier.

(5) Réaction de précipitation de l'hydroxyde de cuivre :



$$K_s = [\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \quad [\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = (K_e^2 / K_s) [\text{Cu}^{2+}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} \approx \mathbf{5,74}$$

Exercice 4 :

A la température de 20°C, le produit de solubilité de l'oxalate de calcium CaC_2O_4 dans l'eau est $K_s = 3,6 \cdot 10^{-9}$.

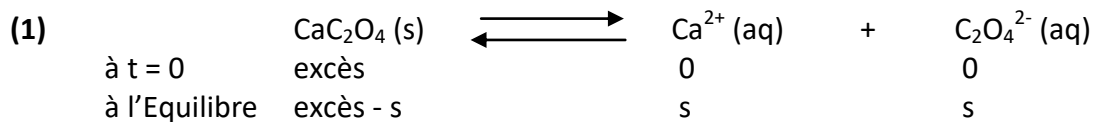
(1) A l'équilibre de solubilité, calculer les concentrations des ions Ca^{2+} et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

(2) On agite dans un flacon de l'oxalate de calcium en excès et de l'oxalate de sodium de concentration 10^{-2} mol/L. Calculer à l'équilibre, la concentration en ions Ca^{2+} dans la solution.

(3) Un malade souffre de calculs rénaux (précipitation d'oxalate de calcium) de masse 1 g. Quel est le volume d'eau nécessaire pour dissoudre le calcul ?

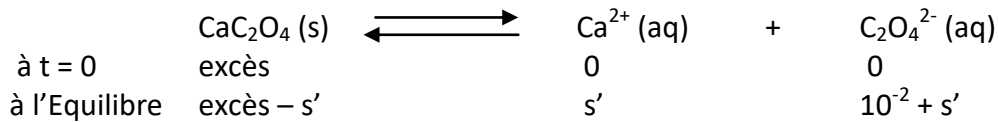
Données : $M(\text{Ca}) = 40$ g/mol, $M(\text{C}) = 12$ g/mol, $M(\text{O}) = 16$ g/mol.

Corrigé :



$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = s^2 \quad s = \sqrt{K_s} = 6.10^{-5} \text{ mol/L} \quad [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 6.10^{-5} \text{ mol/L}$$

(2) Le nouveau bilan est le suivant :



$$K_s = s'(10^{-2} + s')$$

$$s' < s \text{ (loi de modérations des équilibres)} \quad s \ll 10^{-2} \quad s' \ll 10^{-2}$$

$$K_s = s'(10^{-2} + s') = s'(10^{-2})$$

$$s' = [\text{Ca}^{2+}] = K_s/10^{-2} = 3,6.10^{-7} \text{ mol/L.}$$

(3) $m(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 1$ g $M(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 128$ g/mol $n(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 7,8.10^{-3}$ mol

$$6.10^{-5} \text{ mol} \longrightarrow 1\text{L}$$

$$7,8.10^{-3} \text{ mol} \longrightarrow V$$

$$V = 7,8.10^{-3} / 6.10^{-5} = 130 \text{ L}$$

Il faudra donc 130 L d'eau pour dissoudre le calcul de 1 g.

*Je vous prie de bien vouloir me faire part de vos remarques
Pr. Ibn Toumert Lançar*