

en chiffres romains.

• Complexes négatifs : nous n'en avons pas vu un seul en chimie inorganique, mais il y en a beaucoup en chimie organique.

Exemples de complexes :

- Ag(NH₃)₂⁺ ion diamminargent (I)
- [Cu(ce)₄]²⁻ ion tétracéloré cuprate (II)
- [Fe(ce)₆]⁴⁻ ion hexacyanoferrate (II)
- [Fe(OH)₆(H₂O)₂]²⁺ ion tétrahydroxydixédroxyaquaferrate (II)

3. GEOMETRIE

La structure spatiale d'un complexe dépend de l'ordre de coordination. Elle peut être prévue à l'aide de la méthode VSEPR.

II - COUPLES DONNEUR / ACCEPTEUR - CONSTANTES DE FORMATION

(DE DISSOCIATION)

1) COUPLE DONNEUR / ACCEPTEUR DE LIGANDS.

Donneur de ligands : le complexe

Accepteur de ligands : l'ion central

Particule échangeable(s) : le(s) ligand(s) : L

Couple c (donneur) / M (accepteur) : équation bilan de l'échange $c = M + L$ ($c = ML$) en $c = M + nL$

($c = ML_n$) : on a désigné le nombre de ligands.

fréquence acide-base : c joue le rôle de l'acide, M celui de la base et L celui du proton pour les réactions acide-base.

2) CONSTANTES DE FORMATION (DE DISSOCIATION)

a) Constante de formation (de dissociation) globale

• Pr : constante de formation globale du complexe en constante de stabilité (K_f) (plus K_f , est grande, plus le complexe est stable) associée à l'équilibre $M + nL \rightleftharpoons ML_n$

$$B_n(T) = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}$$

en exprimant les concentrations à l'équilibre en moles/l

K_{dg} : constante de dissociation globale du complexe associée à l'équilibre $ML_n \rightleftharpoons M + nL$

avec $pK_{dg} = -\log K_{dg} = \log(B_n)$

$$K_{dg} = \frac{1}{B_n}$$

Remarque: On trouve en solution aqueuse, l'accepteur de ligand M en présence d'eau conduit à la formation de complex hydrate: $M(H_2O)_m$. En présence d'un ligand L, on a compétition entre les ligands L et H_2O suivant la réaction d'échange de ligand

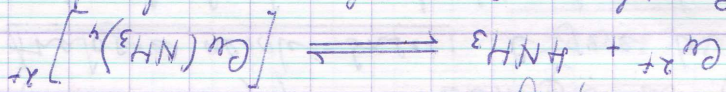


La constante de formation B_n - est entendu en solution aqueuse - du complexe ML_n , a bien la forme donnée par l'équation de l'eau est égale à 1.

Exemple



notation simplifiée:



B / Complexes successifs - conditions de formation

(dissociation) successives.

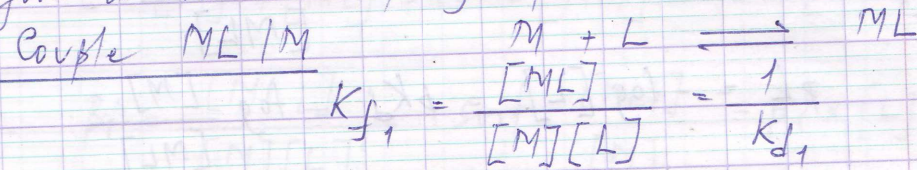
lorsqu'on se en un atome peut former avec un type de ligand plusieurs complexes: ML_1, ML_2, \dots, ML_n

ML_n , on définit n constantes de formation (ou de dissociation) successives aux complex en tenant

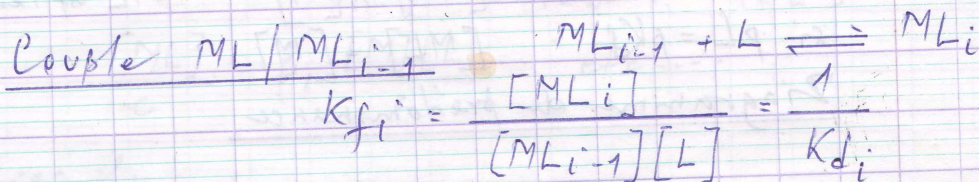
en feu l'échange de ligand ML_i / ML_{i-1} , ex: ML_i

associées aux équilibres successifs $ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i$

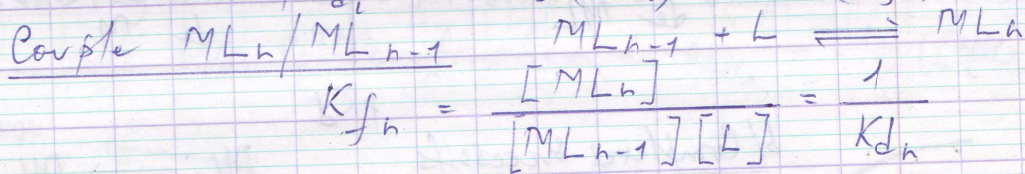
Analogie acide-base ML_i accepteur et donneur de ligand
 joue le rôle des ampholytes pour les réactions acido-basiques.



et $pK_{d1} = -\log(K_{d1}) = \log(K_{f1})$



$pK_{di} = -\log(K_{di}) = \log(K_{fi})$



$pK_{dn} = -\log(K_{dn}) = \log(K_{fn})$

e/ Relations entre les différentes constantes

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi} \text{ soit } \log(\beta_n) = \sum_{i=1}^n \log(K_{fi})$$

$$pK_{dg} = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

* Relation entre K_{fk} , β_k
et β_{k-1}

$$\beta_k = \prod_{i=1}^k K_{fi} \quad \beta_{k-1} = \prod_{i=1}^{k-1} K_{fi}$$

On en déduit:

$$K_{fk} = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}} \text{ soit } pK_{dk} = \log(K_{fk}) = \log(\beta_k) - \log(\beta_{k-1})$$

III - DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE (OU DE DISTRIBUTION).

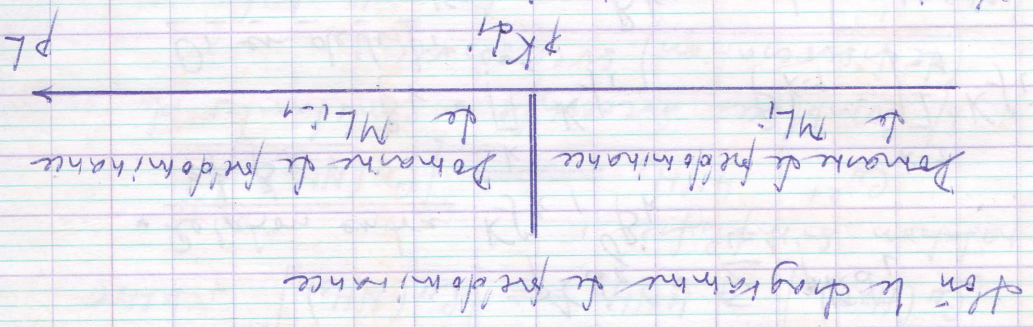
1/ DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE

a/ Cas d'un seul complexe



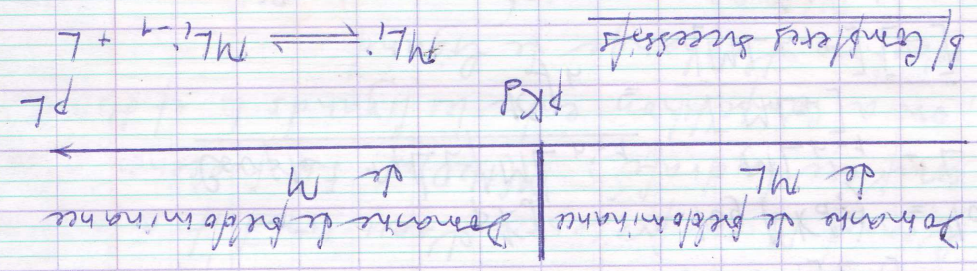
Comme pour les acides, il est possible de tracer des diagrammes de distribution des espèces. En désignant par c la concentration en acide M initialement introduite dans la solution (quelque soit la forme), la concentration du radical M et l'électrone des constantes

2/ DIAGRAMMES DE DISTRIBUTION DES ESPÈCES



$$Kd_i = \frac{[ML^i] \cdot [L]}{[ML^{i-1}]} = \frac{[ML^i]}{Kf_i}$$

$$pL = pK_i + \log \frac{[ML^{i-1}]}{[ML^i]}$$



Programme de prédominance

- si $pL > pK_1$ $[M] > [ML]$ M est l'espèce prédominante
- si $pL < pK_1$ $[ML] > [M]$ ML est l'espèce prédominante
- si $pL = pK_1$ $[ML] = [M]$

$$Kd = \frac{[M] \cdot [L]}{[ML]}$$

$$pL = -\log [L] = pK_1 + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

globales de formation β_i conduisent à:

$$c = [M] + [ML] + \dots + [ML_i] + \dots + [ML_n]$$

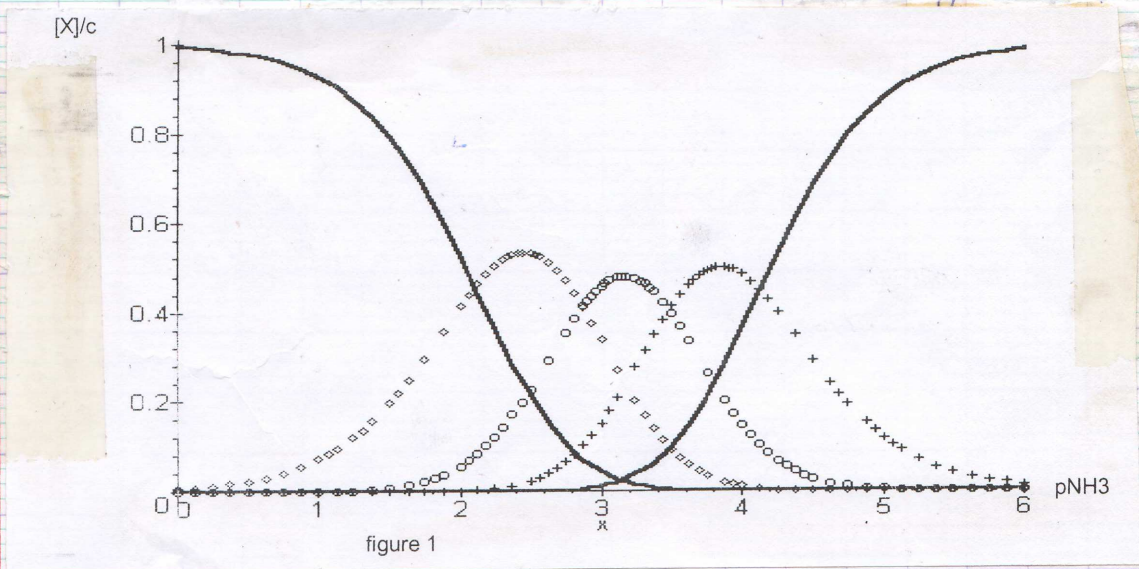
$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} \quad \text{soit} \quad \frac{[ML_i]}{[M]} = \beta_i \times [L]^i$$

$$\text{Soit} \quad \frac{[M]}{c} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \dots + \beta_i[L]^i + \dots + \beta_n[L]^n} \quad \text{et}$$

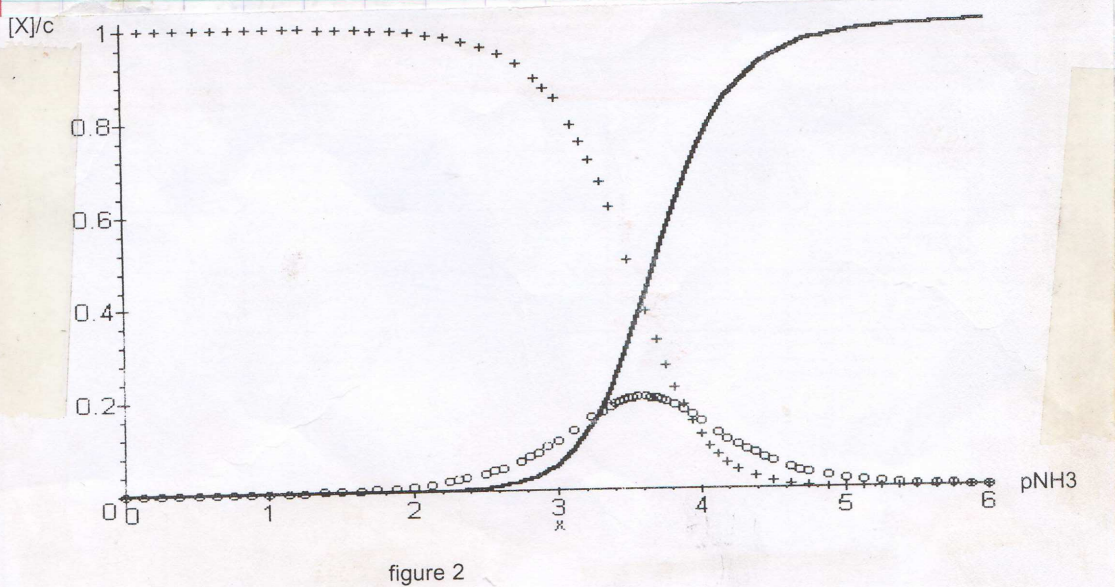
$$\frac{[ML]}{c} = \beta_1 \frac{[M][L]}{c} \quad \text{etc.} \dots$$

Exemples

1. Diagramme de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Cu^{2+} en fonction de $pNH_3 = -\log([NH_3])$. Figure 1.



2. Diagramme de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Ag^+ en fonction de $pNH_3 = -\log([NH_3])$.



IV - PREVISION DES REACTIONS DE COMPLEXATION

Même principe que pour les réactions acide-base.

Faire le bilan des espèces en présence

Faire les équilibres bilan des réactions entre ces

espèces, calculer leur constante d'équilibre et prendre en

compte des réactions dans l'ordre décroissant de leur constante

• Dissociation du complexe

• Formation du complexe

• Complexion entre deux ligands : $ML_1 + L_2$

présence de L_2 .

• Complexion entre deux accepteurs : $M + L_1$

en présence de M_2 .

• La notion de réaction prépondérante est toujours

valable.

Résumé: L'écriture des diagrammes de prédominance

est toujours guidée par la prévision des réactions

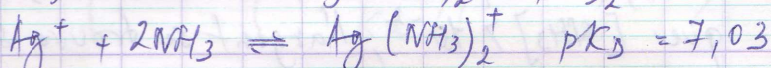
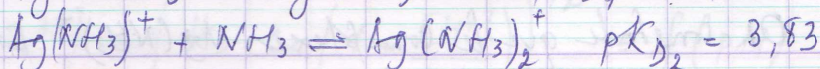
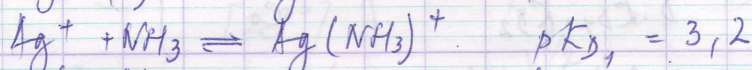
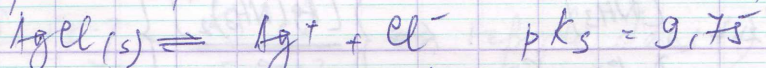
et la vérification des hypothèses.

LES COMPLEXES ET LA PRECIPITATION

DISSOLUTION D'UN PRECIPITE PAR COMPLEXATION

Exemple du chlorure d'argent en milieu ammoniacal (argenti-ammines)

Si on ajoute à un précipité de chlorure d'argent AgCl, une quantité suffisante de NH_3 aqueux, le précipité disparaît par formation d'un ion complexe soluble.



Solubilité. On peut étudier la variation de la solubilité s du chlorure d'argent avec la concentration en NH_3 .

La solubilité s est égale à $[\text{Ag}^+]_{\text{totale}}$ (concentration d'argent non précipité sous toutes ses formes) et on a $[\text{Cl}^-]$:

$$s = [\text{Ag}^+]_{\text{totale}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \\ = [\text{Ag}^+] \left(1 + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+]} \right) = [\text{Cl}^-]$$

$$s^2 = [\text{Ag}^+]_{\text{totale}} \cdot [\text{Cl}^-] = \underbrace{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}_{K_s} \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]}{K_{D1}} + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_{D1} \cdot K_{D2}} \right)$$

$$\log s = \frac{1}{2} \left(\log \left(1 + \frac{[\text{NH}_3]}{K_{D1}} + \frac{K_s [\text{NH}_3]^2}{K_{D1} \cdot K_{D2}} \right) - pK_s \right)$$

On trace $\log s = f(p\text{NH}_3)$.

On constate bien que plus la concentration en NH_3 augmente (plus $p\text{NH}_3$ diminue) plus la solubilité d'AgCl augmente.

On peut ainsi évaluer la quantité de NH_3 nécessaire à la dissolution d'une masse donnée de AgCl:

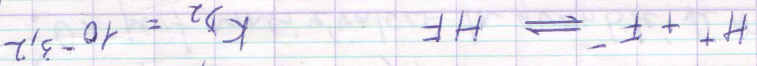
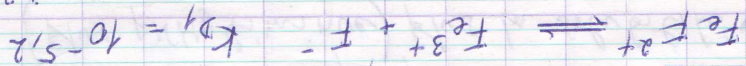
A.N.: pour $p\text{NH}_3 = 0$ ($[\text{NH}_3] = 1 \text{ mole/l}$) $s = 0,04 \text{ mole/l}$

Étude des coefficients de formation des complexes:

$pK_{D1} = 3,2$ $pK_{D2} = 3,83$ A.N.: $C_0 = 10^{-2} \text{ mole/l}$

INFLUENCE DU PH SUR LA COMPLEXATION

Exemple sont le complexe FeF_2 en milieu ac



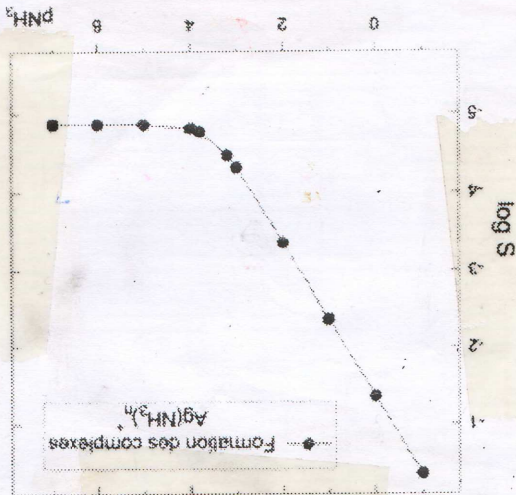
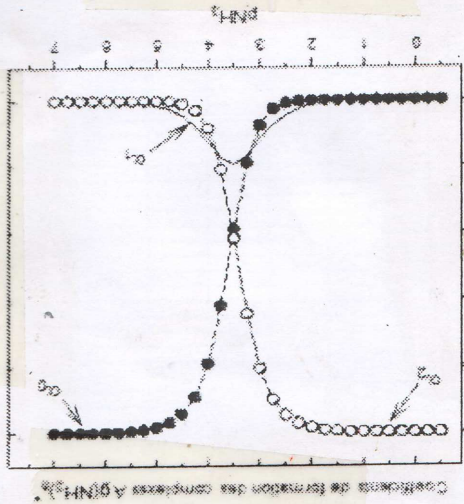
la réaction n'est pas spontanée ($K < 1$)

K_{D1}

K_{D2}

$K = \frac{K_{D1}}{K_{D2}} = 10^{-2}$

dans le sens gauche \rightarrow droite. En milieu HF aqueux, nous Fe^{3+} seront naturellement complexés en FeF_2 .



$$D = 1 + \frac{[NH_3]}{K_{D1}} + \frac{[NH_3]^2}{K_{D1} \cdot K_{D2}}$$

$$d_0 = \frac{D}{[H^+]} \rightleftharpoons \left\{ \frac{[H^+]}{C_0} \right\}$$

$$d_1 = \frac{D \cdot K_{D1}}{[NH_3]} \rightleftharpoons \left\{ \frac{[H(NH_3)^+]}{C_0} \right\}$$

$$d_2 = \frac{[NH_3]^2}{2 \cdot K_{D1} \cdot K_{D2}} \rightleftharpoons \left\{ \frac{[H_2(NH_3)_2^{2+}]}{C_0} \right\}$$

Or compte que le complexe $Ag(NH_3)_2^+$ baroque peu; dit que $[NH_3] > 10^{-2}$, l'argent se trouve sous la forme $Ag(NH_3)_2^+$

Soit $c_0 = [\text{FeF}^{2+}]$ la concentration de départ.

* $c_0 = [\text{FeF}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] + [\text{FeF}^{2+}]$ soit
 $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$ (1).

Si le complexe est stable (pK_D élevé) : $[\text{FeF}^{2+}] \approx c_0$ donc
 $K_D = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]} \approx \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{c_0}$

Soit $[\text{F}^-] \approx \frac{K_D \cdot c_0}{[\text{Fe}^{3+}]}$, on reporte dans (1) :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \left(K_D \cdot c_0 \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) \right)^{1/2} = f(\text{pH})$$

Discussion.

• $\text{pH} < \text{p}K_a$ le milieu est acide ($[\text{H}^+]/K_a \gg 1$).
Alors $[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{K_D \cdot c_0 \frac{[\text{H}^+]}{K_a}}$ soit

$$\log [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \text{p}K_D + \log c_0 - \text{pH})$$

• $\text{pH} > \text{p}K_a$ si le pH est assez élevé ($1 \gg [\text{H}^+]/K_a$)
 $[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{K_D \cdot c_0}$ soit $\log [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2} (\log c_0 - \text{p}K_D) = \text{cte}$

• $\text{pH} = \text{p}K_a$ $[\text{H}^+]/K_a = 1$ et $[\text{Fe}^{3+}] \approx \sqrt{2K_D \cdot c_0}$

Soit $\log [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2} (\log c_0 - \text{p}K_D + 0,301) \approx \text{cte}$ décalée de
de la valeur précédente 0,301.

* L'influence de l'acidité se traduit par le biais d'une constante conditionnelle K'_D

Soit c_F la concentration en fluor sous ses formes non complexées (exceptée FeF^{2+}).

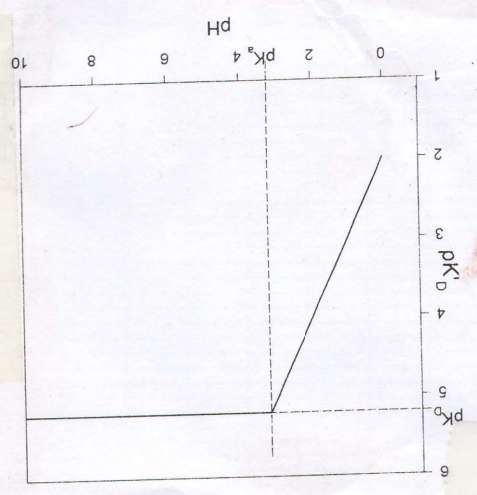
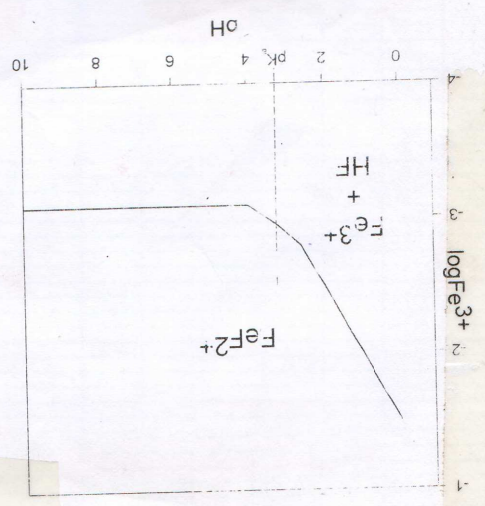
$$c_F = [\text{F}^-] + [\text{HF}] = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right)$$

$$K'_D = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot c_F}{[\text{FeF}^{2+}]} = K_D \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) = K_D \cdot f(\text{pH})$$

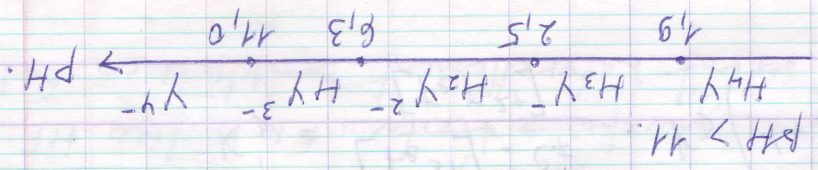
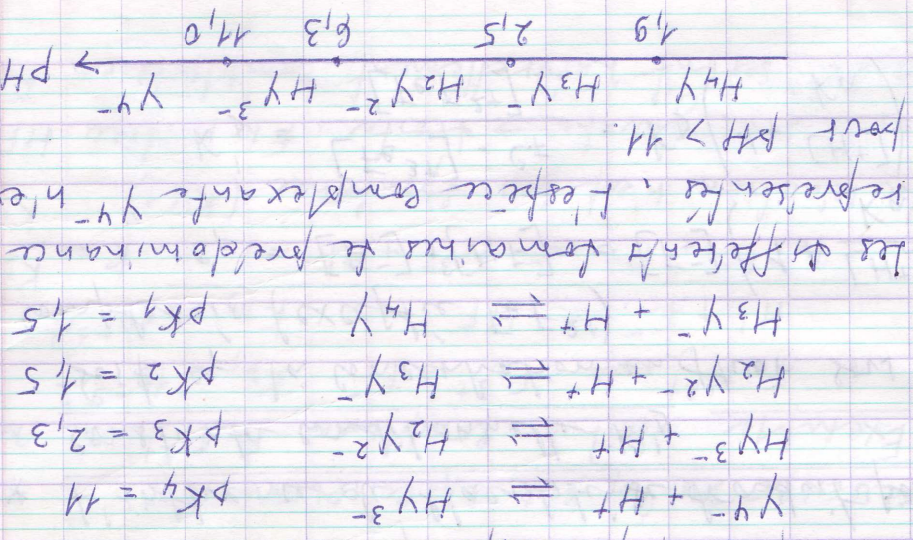
EDTA (Y⁴⁻).
 En fonction du pH, les différents équilibres chimiques de l'EDTA vont se représenter. Les constantes conditionnelles de l'EDTA

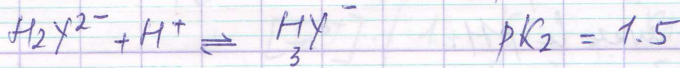
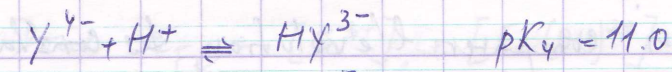
Constante conditionnelle de l'EDTA

EXEMPLE 2.



On trace alors $PK_D = f(pH)$.
 • $pH > pK_a \rightarrow [H^+] < K_a$ alors $PK_D = PK_B$
 • $pH < pK_a \rightarrow [H^+] > K_a$ alors $PK_D \approx pH + PK_B - pK_a$
 et $PK'_D \approx pH + 2.10$





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

$$c_Y = [Y^{4-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} \right)$$

$G_Y(pH)$

$$c_Y = [Y^{4-}] \cdot G_Y(pH)$$

* On considère le cas du Fe^{3+} ($pK_D = 25,1$), on définit la constante conditionnelle $K'_D = \frac{c_Y \cdot [Fe^{3+}]}{[FeY^-]} = K_D \cdot f(pH)$, pour tracer

$pK'_D = f(pH)$, on opère par approximations successives

• $pH > 11,0$ Y^{4-} prédomine :

$$177 \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1}$$

alors $G_Y(pH) \approx 1,0$ et $pK'_D = pK_D$.

• $6,5 < pH < 11,0$ HY^{3-} prédomine

$$G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]}{K_4} \quad \text{et} \quad K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]}{K_4} \quad \text{donc}$$

$$pK'_D = pK_D + pH - pK_4 = 14,1 + pH.$$

• $2,5 < pH < 6,3$ H_2Y^{2-} prédomine

$$G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} \quad \text{et} \quad K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} \quad \text{donc}$$

$$pK'_D = pK_D + 2pH - pK_4 - pK_3 = 7,8 + 2pH.$$

• $1,9 < pH < 2,5$ H_3Y^- prédomine

$$G_Y(pH) = \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} \quad \text{et} \quad K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2}$$

$$\text{donc} \quad pK'_D = pK_D + 3pH - pK_4 - pK_3 - pK_2 = 5,3 + 3pH$$

• $pH < 1,9$ H_4Y prédomine

$$G_Y(pH) \approx \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} \quad \text{donc} \quad K'_D = K_D \cdot \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1}$$

$$\text{donc} \quad pK'_D = pK_D + 4pH - pK_4 - pK_3 - pK_2 - pK_1 = 3,1 + 4pH.$$

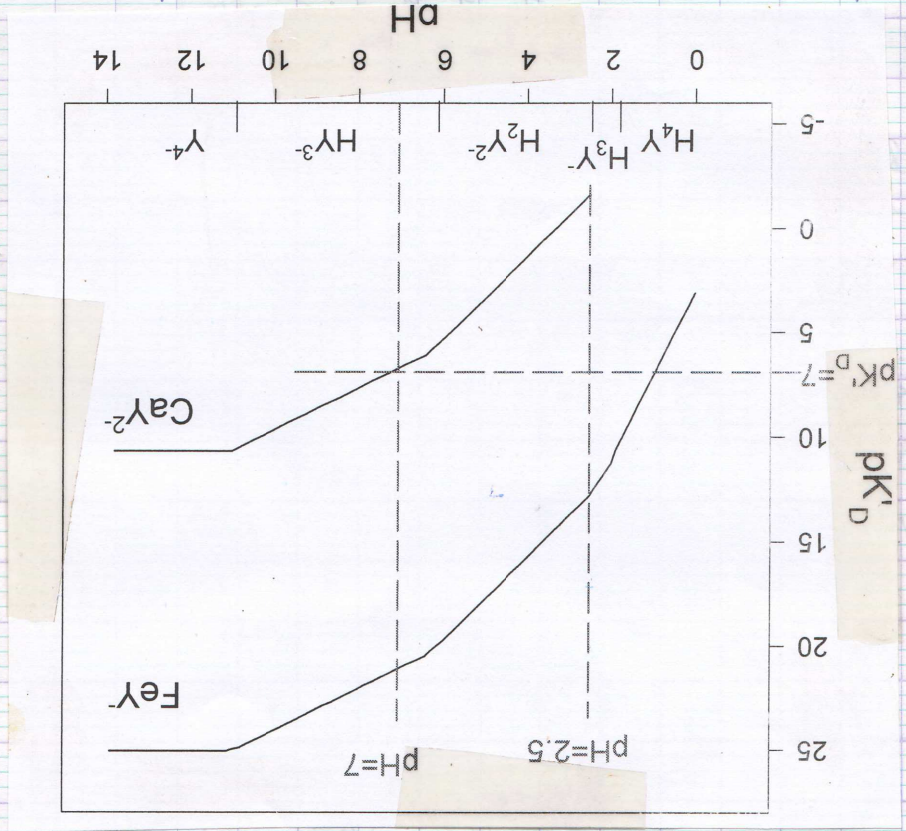
On peut ainsi comparer l'évolution des constantes de dissociation avec le pH.

Pour Ca^{2+} à $pH = 2,5$ $pK_b \approx -1,6$ (CaY^{2-} , $pK_b = 10,7$)
 Pour Fe^{3+} à $pH = 2,5$ $pK_b = 12,8$

À $pH = 2,5$, le fer est donc encore plus complexé alors que le calcium ne l'est plus du tout. Or sur deux doses la mélange fer/calcium à $pH = 2,0$, seul Fe^{3+} est dose.

Pour avoir un dosage granulométrique, il faut avoir $pK_b > 7,0$
 $K_s Fe(OH)_3 = 10^{-37}$, $s_1 e = 0,1 M$ à $pH = 2,10$
 $K_s Ca(OH)_2 = 10^{-5}$, $s_1 e = 0,1 M$ à $pH = 12,10$

Figure - 10



• lors que toutes réactions concurrentielles existent on peut en tenir compte dans la courbe conditionnelle. Par exemple les ions Fe^{3+} réagissent avec l'eau :
 $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$ $pK_1 = 2,3$
 $Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+$ $pK_2 = 3,4$

$$\begin{aligned}
 \text{From } c_{F_2} &= [F_{3+}] + [F_2(OH)_2] + [F_2(OH)]^+ = \\
 &= [F_{3+}] \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2} \right) \cdot f'_F(pH) \\
 \text{From } K_b &= K_b \cdot f'_F(pH) \cdot G(pH)
 \end{aligned}$$

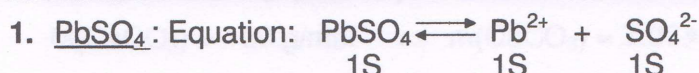
La solubilité

Exercices supplémentaires

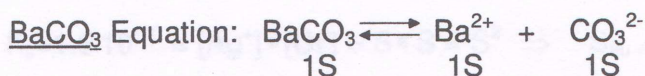
Pour les données manquantes voir la table CRM ou le tableau à la fin des exercices.
Pour tous les exercices, on considère le volume du soluté comme étant négligeable.

- Calculer la solubilité de : PbSO_4 ; BaCO_3 ; BaCrO_4 ; AgI ; PbI_2
- HgS ($K_s = 10^{-54}$) est-il plus ou moins soluble que Bi_2S_3 ($K_s = 10^{-70}$) ?
- On peut dissoudre 0,032 g de sulfate de plomb (II) dans un litre d'eau. Calculez le K_s de ce composé.
- Calculer la solubilité, dans l'eau pure, de Ag_2CrO_4 .
 - Quelle est la concentration minimale des ions argent qui provoquera un début de précipitation ?
 - Quelle masse en gramme de nitrate d'argent doit-on ajouter, à un litre de solution, pour qu'un précipité se forme ?
- Quelle masse de carbonate de calcium peut-on dissoudre, au maximum, dans 1 litre d'eau pure à 25°C ?
- On ajoute 10^{-4} mol de chlorure de sodium à un litre d'une solution saturée de chlorure d'argent. Que devient la solubilité de ce dernier? Calcul avec exactitude et approximation.
- Quelle masse de carbonate de sodium faut-il ajouter à un litre d'une solution saturée de carbonate de baryum pour que la solubilité de celui-ci diminue de moitié?
- On ajoute 166 g de iodure de potassium KI à un litre de solution contenant 85 g de nitrate d'argent. Le volume de la solution n'est pas modifié. L'iodure d'argent précipite.
 - Ecrivez l'équation de la réaction.
 - Quelle est la quantité d'ions Ag^+ restant en solution ?

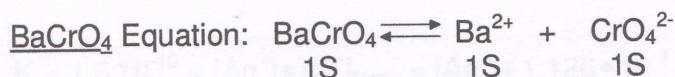
Correction



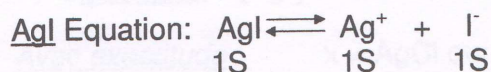
$$K_s = 2 \cdot 10^{-8} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = \sqrt{2 \cdot 10^{-8}} = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$



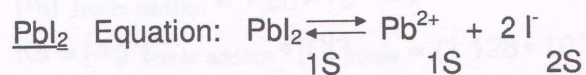
$$K_s = 8.1 \cdot 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = \sqrt{8.1 \cdot 10^{-9}} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$



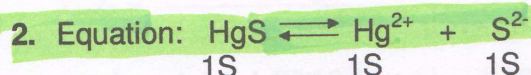
$$K_s = 2.4 \cdot 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = \text{S} \cdot \text{S} = \text{S}^2 \Rightarrow \text{S} = \sqrt{K_s} = \sqrt{2.4 \cdot 10^{-10}} = 1.54 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$



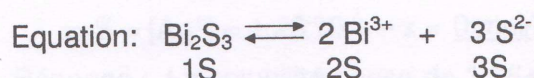
$$K_s = 1.5 \cdot 10^{-16} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-] = \text{S} \cdot \text{S} = \text{S}^2 \Rightarrow \text{S} = \sqrt{K_s} = \sqrt{1.5 \cdot 10^{-16}} = 1.22 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$



$$K_s = 10^{-9} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2 = \text{S} \cdot (2\text{S})^2 = 4\text{S}^3 \Rightarrow \text{S} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-9}}{4}} = 1.58 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$



$$K_s(\text{HgS}) = [\text{Hg}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = \text{S} \cdot \text{S} = \text{S}^2 \Rightarrow \text{S} = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-54}} = 10^{-27} \text{ mol/l}$$

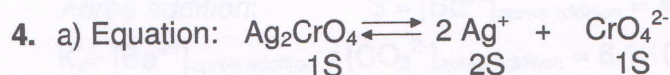
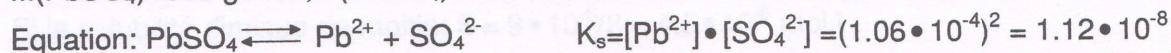


$$K_s(\text{Bi}_2\text{S}_3) = [\text{Bi}^{3+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3 = (2\text{S})^2 \cdot (3\text{S})^3 = 2\text{S}^2 \cdot 27\text{S}^3 = 54\text{S}^5$$

$$\Rightarrow \text{S} = \sqrt[5]{\frac{K_s}{54}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-70}}{54}} = 4.5 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l}$$

Réponse: non, le plus soluble des 2 est Bi₂S₃.

3. $M(\text{PbSO}_4) = 303 \text{ g/mol}$; $n(\text{PbSO}_4) = 0.032/303 = 1.06 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $[\text{PbSO}_4] = 1.06 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

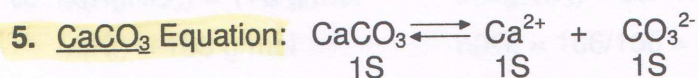


$$K_s = 2.6 \cdot 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2\text{S})^2 \cdot \text{S} = 4\text{S}^3 \Rightarrow \text{S} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2.6 \cdot 10^{-12}}{4}} = 8.06 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

b) $[\text{Ag}^+] = 2\text{S} = 8.06 \cdot 10^{-7} \cdot 2 = 1.61 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ Réponse: $1.61 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

c) Il faut $1.61 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ de nitrate d'argent. $M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ g/mol}$

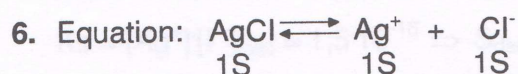
$$m(\text{AgNO}_3) = 170 \cdot 1.61 \cdot 10^{-6} = 2.74 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$
 Réponse: $2.74 \cdot 10^{-4} \text{ g}$



$$K_s = 5 \cdot 10^{-9} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \text{S} \cdot \text{S} = \text{S}^2 \Rightarrow \text{S} = \sqrt{K_s} = \sqrt{5 \cdot 10^{-9}} = 7.07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Moles de CaCO₃ que l'on peut dissoudre = $7.07 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g/mol} \Rightarrow m(\text{CaCO}_3) = 7.07 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 7.07 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$



$$K_s = 1.6 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{S} \cdot \text{S} = \text{S}^2 \Rightarrow \text{S}_{\text{au départ}} = \sqrt{K_s} = \sqrt{1.6 \cdot 10^{-10}} = 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Avec approximation : $[\text{Cl}^-]_{\text{totale}} = 1.26 \cdot 10^{-5} + 10^{-4} = 1.126 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

$$K_s = 1.6 \cdot 10^{-10} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{totale}} = [\text{Ag}^+] \cdot 1.126 \cdot 10^{-4} = 1.126 \cdot 10^{-4} \cdot S_{\text{après addition}}$$

$$\Rightarrow S_{\text{après addition}} = [\text{Ag}^+] = K_s / 1.126 \cdot 10^{-4} = 1.421 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$$

Avec exactitude : $x = \text{AgCl}$ qui a précipité avec l'addition de NaCl

$$[\text{Cl}^-]_{\text{totale}} = 1.26 \cdot 10^{-5} + 10^{-4} - x = 1.126 \cdot 10^{-4} - x$$

$$[\text{Ag}^+]_{\text{après addition}} = 1.26 \cdot 10^{-5} - x$$

$$K_s = [\text{Ag}^+]_{\text{après addition}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{totale}} = (1.26 \cdot 10^{-5} - x)(1.126 \cdot 10^{-4} - x) = 1.6 \cdot 10^{-10}$$

$$-2.27 \cdot 10^{-19} + 2 \cdot 10^{-14}x - 1.6 \cdot 10^{-10}x^2 = 0$$

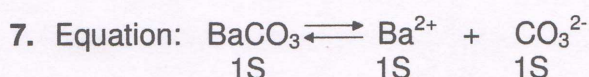
$$x_{1,2} = \frac{-2 \cdot 10^{-14} \pm \sqrt{(2 \cdot 10^{-14})^2 - 4 \cdot (-1.6 \cdot 10^{-10}) \cdot (-2.27 \cdot 10^{-19})}}{2 \cdot (-1.6 \cdot 10^{-10})}$$

$$\rightarrow x_1(+) = 1.26 \cdot 10^{-5} \quad x_2(-) = 1.124 \cdot 10^{-4} \quad \rightarrow x_2 = \text{impossible car } [\text{Ag}^+] < 0$$

$$\rightarrow x_1(+) = x = 1.26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow S = [\text{Ag}^+] = 1.26 \cdot 10^{-5} - x = 0 \text{ mol/l}$$

Réponse : La solubilité passe de $1.26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ à 0 mol/l avec l'addition de 10^{-4} mole de NaCl.



$$K_s = 8.1 \cdot 10^{-9} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot S = S^2 \Rightarrow S = \sqrt{K_s} = \sqrt{8.1 \cdot 10^{-9}} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Si la solubilité diminue de moitié: $S' = 9 \cdot 10^{-5} / 2 = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

$$\text{Après addition: } S' = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{après addition}} = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}]_{\text{après addition}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{après addition}} = 8.1 \cdot 10^{-9}$$

$$\Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{après addition}} = K_s / [\text{Ba}^{2+}]_{\text{après addition}} = 8.1 \cdot 10^{-9} / 4.5 \cdot 10^{-5} = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$\text{Volume} = 1 \text{ litre} : n(\text{CO}_3^{2-}) = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ g/mol} \quad m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.8 \cdot 10^{-4} \cdot 106 = 1.91 \cdot 10^{-2} \text{ g}$$

Réponse: Il faut ajouter $1.91 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ de Na_2CO_3 .

8. $M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ g/mol} \quad n(\text{AgNO}_3) = 85 / 170 = 0.5 \text{ mol}$

$$M(\text{KI}) = 166 \text{ g/mol} \quad n(\text{KI}) = 166 / 166 = 1 \text{ mol}$$



b)

	AgNO ₃	KI	AgI	KNO ₃
Au départ (mol)	0.5	1	0	0
variation	-0.5	-0.5	+0.5	+0.5
Après réaction (mol)	0	0.5	0.5	0.5

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]_{\text{total}} = 1.5 \cdot 10^{-16} \Rightarrow S_{\text{dans l'eau pure}} = \sqrt{K_s} = \sqrt{1.5 \cdot 10^{-16}} = 1.22 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$[\text{I}^-]_{\text{en solution}} = [\text{I}^-]_{\text{AgI formé}} + [\text{I}^-]_{\text{KI restant}} - [\text{I}^-]_{\text{AgI précipité}} = 2 \cdot 0.5 - (\sim 0.5) = 0.5 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Ag}^+] = [K_s / [\text{I}^-]_{\text{total}}] = 1.5 \cdot 10^{-16} / 0.5 = 3 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l} \approx 0$$

Réponse : La concentration en Ag^+ est $3 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$ soit pratiquement nulle !

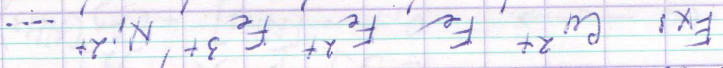
COMPLEXES EN SOLUTION AQUEUSE

1. DEFINITIONS ET NOMENCLATURE

1. COMPLEXE

Un complexe (ou composé de coordination) est un édifice polyatomique constitué d'une entité centrale atomique ou ionique, à laquelle sont liés des molécules ou des ions négatifs désignés par ligands (ou coordinaux).

L'entité centrale doit pouvoir accepter les doublets de électrons (l'ion de coordination) : elle doit donc posséder des lacunes électroniques.



Un ligand doit posséder au moins un doublet de électrons libres. Il est le plus souvent un ion ou une molécule.

coordonation à l'entité centrale, il est dit monodentate dans le cas contraire, il est polydentate.

Exemples: H_2O , NH_3 , CO , F^- , Cl^- , EN , SCN^- , OH^- , $S_2O_3^{2-}$, ...

L'indice de coordination (ou coordination) d'un complexe, est le nombre de liaisons engagées entre l'entité centrale et les ligands.

2. NOMENCLATURE

Le nom du complexe dépend de la charge globale qu'il porte. On donne dans l'ordre indiqué :

• Complexe positif ou négatif : préfixe grec indiquant le nombre de ligands + nom du ligand (ou des ligands par ordre alphabétique en donnant la priorité aux ligands amonogues) avec la terminaison o (sauf

exceptions : H_2O - aqua, NH_3 - ammine) + nom de

l'élément métallique central + charge de cet élément