

Questions de cours

1. Définir sur un exemple l'équilibre de complexation (couple, ligand, constantes de formation).
2. Définir l'indice de coordination.
3. Quels sont les facteurs influençant la solubilité et comment influencent-ils ?

Exercice 1

1. Ecrire la réaction de dissolution de  $AgCl_{(s)}$  dans l'eau pure et calculer sa solubilité en (mol/L) et en (g/L)
2. On considère les deux complexes  $Ag(NH_3)^+$  et  $Ag(NH_3)_2^+$ :
  - a) Donner le nom de chaque complexe.
  - b) Ecrire les réactions de formation successives des deux complexes.
  - c) Ecrire la réaction globale de formation du complexe  $Ag(NH_3)_2^+$  et calculer  $\beta_2$ .
3. Soit la réaction de dissolution de  $AgCl_{(s)}$  dans un milieu ammoniacal :



- a) Donner l'expression de la constante d'équilibre (K) en fonction de  $K_s$  et  $\beta_2$
- b) Calculer la valeur de K ; Conclusion ?
- c) Quelle masse de  $AgCl_{(s)}$  peut-on dissoudre dans 1 litre de  $NH_3$  2 mole/L ?

Données :  $K_s(AgCl) = 10^{-10}$  ;  $M(AgCl) = 143.5g/mole$

$k_{f1}(Ag(NH_3)^+) = 10^{3.3}$  ;  $k_{f2}(Ag(NH_3)_2^+) = 10^{3.9}$

Exercice 2:

On dispose de deux solutions, l'une de nitrate de plomb ( $Pb^{2+} + 2NO_3^-$ ), l'autre de chlorure de sodium ( $Na^+ + Cl^-$ ) de concentrations initiales respectives  $C_1$  et  $C_2$ . On prélève un même volume  $V_0 = 10mL$  de chaque solution que l'on mélange l'une à l'autre.

Donnée : produit de solubilité du chlorure de plomb  $K_s = 1,2 \cdot 10^{-5}$ .

1- Écrire l'équation bilan de dissolution, le quotient réactionnel, et calculer les concentrations après mélange  $[Pb^{2+}]_i$  et  $[Cl^-]_i$  en fonction de  $C_1$  et  $C_2$ .

2 -  $C_1 = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_2 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

2.a- Indiquer s'il y a formation ou non d'un précipité.

2.b - Justifier qu'il est possible de supposer la transformation quasi-totale. Calculer alors les concentrations en ions dans l'état final.

2.c - Vérifier que le résultat est cohérent avec l'hypothèse.

3 -  $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

3.a - Indiquer s'il y a formation ou non d'un précipité.

3.b - Justifier qualitativement qu'un traitement analogue à la question précédente n'est pas possible.

3.c - Raisonner directement sur la loi d'action des masses pour déterminer simplement les concentrations.

4 -  $C_1 = 0,004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $C_2 = 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

4.a - Indiquer s'il y a formation ou non d'un précipité.

4.b - Déterminer les concentrations dans l'état final.

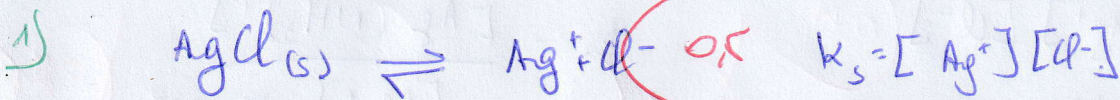
**Questions de cours (4pt)**

1. Définir sur un exemple l'équilibre de complexation (couple, ligand, constantes de formation). **(1.5pt)**
2. Définir l'indice de coordination. **(0.5pt)**
3. Quels sont les facteurs influençant la solubilité et comment influencent-ils ? **(2pt)**



Chimie des Solutions :

Exercice N°1



E.I	1	0	0
E.E	1-s	s	s

$K_s = s^2$   
 $\Rightarrow s = \sqrt{K_s}$   
 $s = \sqrt{10^{-10}} =$

$s = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

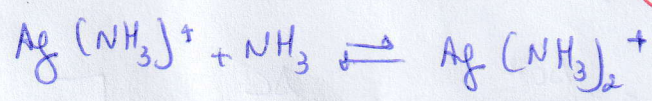
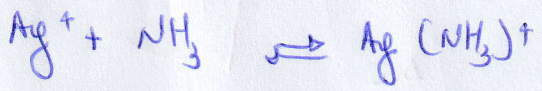
$s' = s \times \pi$   
 $\Rightarrow s' = 1,41 \cdot 10^{-5} \times 143,5$   
 $s' = 2,03 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$

2/ a) le nom de chaque complexe :

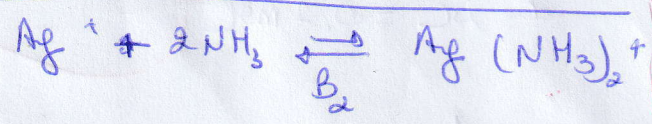
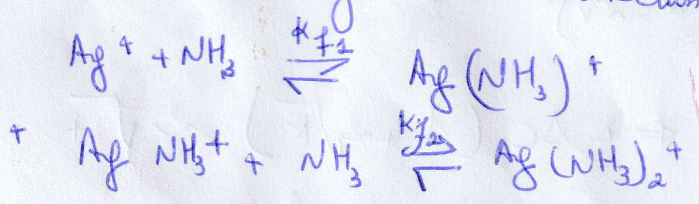
$\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$  : Ion monoamine argent (I) OK

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  : Ion diamine argent (I) OK

b) des réactions de formation successives des deux complexes :



c) la réaction globale de formation du complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  et calculer  $B_2$

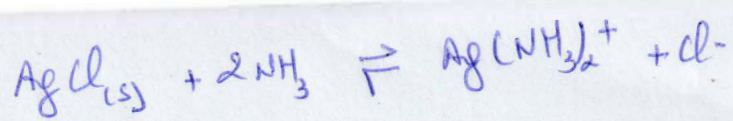


$B_2 = K_{f1} \cdot K_{f2}$   
 $= 10^{3,3} \cdot 10^{3,9}$  OK

$B_2 = 10^{7,2}$   
 ou  $B_2 = 1,58 \cdot 10^7$  OK



3/



a) l'expression de la constante (K) en fonction de  $K_s$  et  $B_2$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad \text{OK}$$

$$B_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} \quad \text{OK}$$

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cdot [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \quad \text{OK}$$

$$K = B_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]}$$

$$\Rightarrow K = B_2 \times K_s$$

$$b) K = 10^{7,2} \cdot 2 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{ou } K_s = 2 \cdot 10^{-2,8} \quad \text{OK}$$

$$\text{ou } K_s = 3,17 \cdot 10^{-3} \quad \text{OK}$$

conclusion

c) La masse de  $\text{AgCl}_{(s)}$  peut-on dissoudre dans 1 litre de  $\text{NH}_3$  à 2 mol/L



$$\text{E.I} \quad \text{K} \quad 2 \quad 0 \quad 0 \quad \text{OK}$$

$$\text{E.E} \quad n-x \quad 2-2x \quad x \quad x$$

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{x^2}{(2-2x)^2} \Rightarrow \frac{x}{2-2x} = \sqrt{K}$$

$$x = 2\sqrt{K} - 2x\sqrt{K} \Leftrightarrow x(1+2\sqrt{K}) = 2\sqrt{K}$$

$$\Rightarrow x = \frac{2\sqrt{K}}{2\sqrt{K}+1} \Rightarrow x = 0,1 \text{ mol} \quad \text{0.25}$$

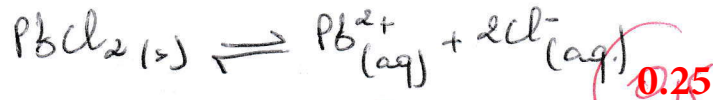
$$m_{\text{AgCl}} = x \cdot M$$

$$m_{\text{AgCl}} = 0,1 \cdot 143,5 \quad m_{\text{AgCl}} = 14,35 \text{ g} \quad \text{0,25}$$

Exercice N°2:

3

1) Equation bilan de dissolution s'écrit



d'où  $Q_i = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^2$  0,25

• Comme les volumes prélevés de chaque solution sont identiques

$$[Pb^{2+}]_i = \frac{C_1 v_0}{v_1} \text{ avec } v_1 = v_0 + v_0 = 2v_0$$

$$\Rightarrow [Pb^{2+}]_i = \frac{C_1 v_0}{2v_0} \Rightarrow [Pb^{2+}]_i = \frac{C_1}{2} \quad 0,15$$

et

$$[Cl^{-}] = \frac{C_2 v_0}{v_0 + v_0} = \frac{C_2 v_0}{2v_0} = \frac{C_2}{2} \quad 0,15$$

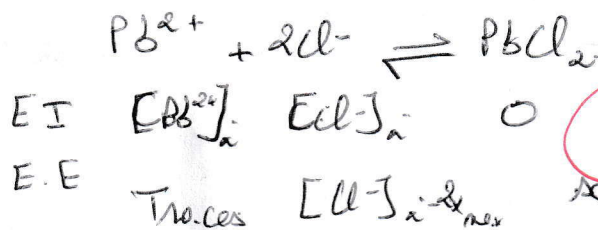
2) a)  $C_1 = 0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $C_2 = 0,40 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  donc  $[Pb^{2+}]_i = 0,01 \text{ M}$  et  $[Cl^{-}]_i = 0,2 \text{ M}$  0,25 0,25

$$Q_i = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^{-}]^2 = 0,01 \times (0,2)^2 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}^3 > K_s$$

$\Rightarrow$  la transformation évolue donc spontanément dans le sens de

Formation du précipité 0,15

b. La réaction de précipitation est l'inverse de celle de dissolution. Elle a donc pour constante d'équilibre  $\frac{1}{K_s} \approx 10^5$  0,25 on peut la supposer quasi totale



$\Rightarrow$  réactif limitant  $Pb^{2+} \Rightarrow$  il ne reste que des traces du réactif limitant  $Pb^{2+}$  à l'état final 0,25

$$[Cl^{-}]_{eq} = [Cl^{-}]_i - 2[Pb^{2+}]_i = 0,18 \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad 0,25$$

On déduit ensuite de la loi d'action des masses la quantité finale de réactif limitant  $K_s = [Pb^{2+}]_{eq} \cdot [Cl^{-}]_{eq}^2$  soit  $[Pb^{2+}]_{eq} = \frac{K_s}{[Cl^{-}]_{eq}^2} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  0,25 0,25 0,25

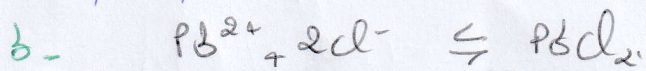


2c.  $[Pb^{2+}]_{eq} < [Pb^{2+}]_i$ : ce qui est cohérent avec l'hypothèse de Transformation quasi-totale (0,25) (4)

3/a.  $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $C_2 = 0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow [Pb^{2+}]_i = 0,05 \text{ mol/l}$  et  $[Cl^-]_i = 0,10 \text{ mol/l}$  (0,25) (0,25)

$$P_i = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 0,05 \cdot (0,1)^2 = 5 \cdot 10^{-4} > K_s$$

$\Rightarrow$  la Transformation évolue donc spontanément dans le sens de Formation du précipité (0,25)



$$E \quad [Pb^{2+}] \quad [Cl^-]_i \quad 0$$

$$E.E \quad [Pb^{2+}] - x \quad [Cl^-]_i - 2x \quad x$$

$\Rightarrow$  le bilan de matière montre que les deux réactifs sont versés dans la proportions stœchiométrique; les deux sont donc limitants  $\Rightarrow$  il n'y a pas de réactif en excès  $\Rightarrow$  la méthode précédente ne peut aboutir qu'à une contradiction (0,25)

3c). Comme  $[Cl^-]_i = 2 [Pb^{2+}]_i$  on peut Factoriser la loi d'action des masses sous la formes

$$([Pb^{2+}]_i - x_{eq}) ([Cl^-]_i - 2x_{eq})^2 = K_s \quad (0,25)$$

$$([Pb^{2+}]_i - x_{eq}) \times 4 ([Pb^{2+}]_i - x_{eq})^2 = (4 [Pb^{2+}]_i - x_{eq})^3 = K_s$$

$$[Pb^{2+}]_{eq} = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \quad (0,25)$$

$$\text{et } [Cl^-]_{eq} = 2 \times 3 \sqrt{\frac{K_s}{4}} = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \quad (0,25)$$

4/a.  $C_1 = 0,004 \text{ mol/l}$  et  $C_2 = 0,002 \text{ mol/l}$

$\Rightarrow [Pb^{2+}]_i = 0,002 \text{ mol/l}$  et  $[Cl^-]_i = 0,004 \text{ mol/l}$  (0,25) (0,25)

$$P_i = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-] = 0,002 \times 0,004 = 2 \cdot 10^{-6} < K_s$$

$\Rightarrow$  il n'y a pas de précipité dans l'état final (0,25)

$\Rightarrow$  les concentrations finales des ions sont égales aux concentrations initiales

$$[Pb^{2+}]_f = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad \text{et} \quad [Cl^-]_f = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad (0,25) \quad (0,25)$$