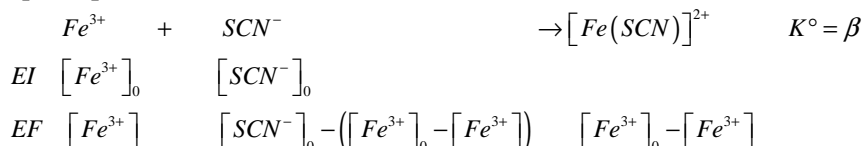


Samedi 7 mars 2009
DS n°5
Chimie des Solutions aqueuses
Chimie Organique
CORRECTION
 Durée : 2 heures

Exercice n°1

1) Les concentrations initiales sont : $[Fe^{3+}]_0 = 10^{-3} M$ et $[SCN^-]_0 = 1M$

La réaction qui se produit est :

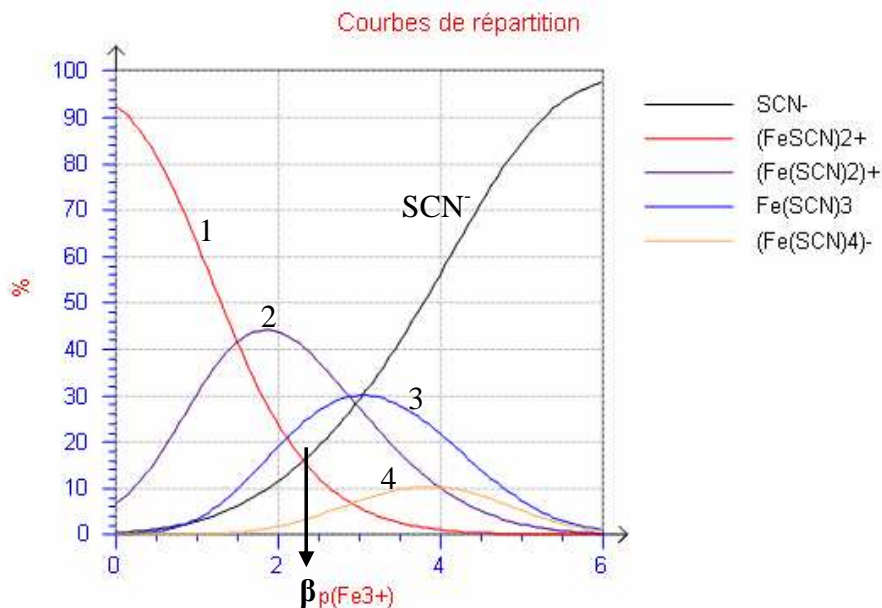


Or, d'après l'énoncé, à l'équilibre, $[Fe^{3+}] = 5 \cdot 10^{-6} M \ll [Fe^{3+}]_0$

On en déduit l'avancement $[Fe^{3+}]_0 - [Fe^{3+}] \approx 10^{-3} M$

D'où :
$$\beta = \frac{10^{-3}}{(5 \cdot 10^{-6} \times 1)} = 200$$

2) Attribuons les 5 courbes. Plus pFe est grand, moins le fer est présent, donc plus le thiocyanate est en quantité importante. Nous trouvons ainsi les courbes dans l'ordre : $[Fe(SCN)]^{2+}$ $[Fe(SCN)_2]^+$ $[Fe(SCN)_3]$ $[Fe(SCN)_4]^-$ et SCN^- en dernier.



Par définition :
$$\beta = \frac{[Fe(SCN)]^{2+} C^\circ}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

et lorsque $[SCN^-] = [Fe(SCN)]^{2+}$ on a
$$\beta = \frac{C^\circ}{[Fe^{3+}]}$$

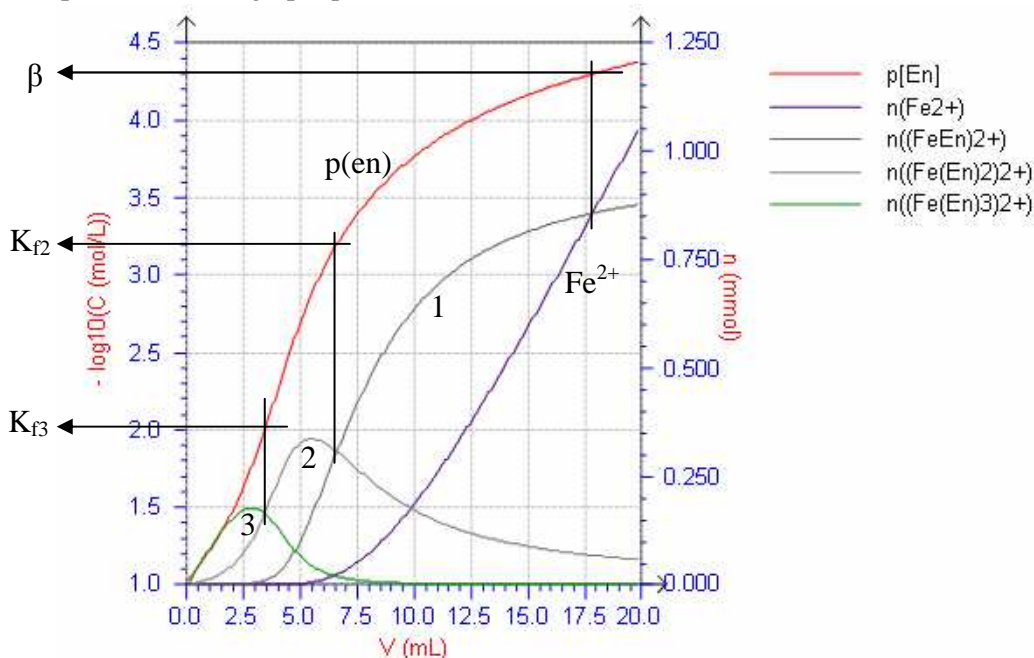
$$\Rightarrow \log \beta = -\log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{C^\circ} \right) = pFe$$
 à l'intersection des courbes de SCN^- et $[Fe(SCN)]^{2+}$.

On lit ainsi : $\log \beta = 2.3 \Leftrightarrow \beta = 200$. On retrouve bien la même valeur.

Exercice n°2

Dans un bécher contenant 10mL d'éthylènediamine à 0.1M, on ajoute une solution contenant des ions Fe^{2+} à 0.1M.

- 1) L'éthylènediamine est un ligand bidentate car elle possède deux atomes d'azote porteur d'un doublet non liant et donc susceptibles de faire une liaison avec le métal. Si trois éthylènediamine s'accrochent au métal, cela fait donc six sites de coordination, donc un complexe de géométrie vraisemblablement octaédrique.
- 2) Au fur et à mesure que l'on verse les ions Fe^{2+} , la concentration en éthylènediamine libre diminue, donc $p(en)$ est une courbe croissante. $p(en)$ est donc la première courbe, celle qui croît dès le départ.
D'autre part, la quantité d'ions Fe^{2+} augmentant, la stœchiométrie des complexes diminue, d'où l'attribution suivante : on trouve dans l'ordre les espèces $[Fe(en)_3]^{2+}$, $[Fe(en)_2]^{2+}$, $[Fe(en)]^{2+}$ et en dernier Fe^{2+} .
- 3) Déterminons la valeur des constantes de formation successives puis globales des complexes par exploitation de ce graphique.



$$K_{f1} = \beta_1 = \frac{[Fe(en)]^{2+} C^\circ}{[Fe^{2+}][en]} \quad \text{et lorsque } [Fe(en)]^{2+} = [Fe^{2+}] \quad \text{on a } K_{f1} = \beta_1 = \frac{C^\circ}{[en]}$$

$$\Rightarrow \log \beta_1 = -\log \left(\frac{[en]}{C^\circ} \right) = p(en) \quad \text{à l'intersection des courbes de } Fe^{2+} \text{ et } [Fe(en)]^{2+}.$$

On lit ainsi : $\log \beta_1 = 4.3$.

$$\text{De la même manière, } K_{f2} = \frac{[Fe(en)_2]^{2+} C^\circ}{[Fe(en)]^{2+}[en]}$$

$$\text{et lorsque } [Fe(en)]^{2+} = [Fe(en)_2]^{2+} \text{ on a } K_{f2} = \frac{C^\circ}{[en]}$$



$\Rightarrow \log K_{f2} = -\log\left(\frac{[en]}{C^\circ}\right) = p(en)$ à l'intersection des courbes de $[Fe(en)]^{2+}$ et $[Fe(en)_2]^{2+}$.

On lit ainsi : $\log K_{f2} = 3.2$.

De la même manière, $K_{f3} = \frac{[[Fe(en)_3]^{2+}]C^\circ}{[[Fe(en)_2]^{2+}][en]}$

et lorsque $[[Fe(en)_3]^{2+}] = [[Fe(en)_2]^{2+}]$ on a $K_{f3} = \frac{C^\circ}{[en]}$

$\Rightarrow \log K_{f3} = -\log\left(\frac{[en]}{C^\circ}\right) = p(en)$ à l'intersection des courbes de $[Fe(en)_3]^{2+}$ et $[Fe(en)_2]^{2+}$.

On lit ainsi : $\log K_{f3} = 2$.

D'où : $\beta_1 = 10^{4.3}$

$\beta_2 = K_{f1}K_{f2} = 10^{4.3+3.2} = 10^{7.5}$

$\beta_3 = K_{f1}K_{f2}K_{f3} = 10^{4.3+3.2+2} = 10^{9.5}$

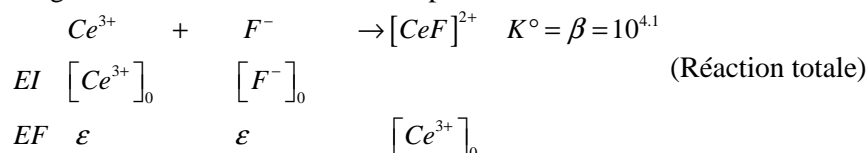
Exercice n°3

A 10 mL d'une solution de fluorure de sodium à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 10,0 mL d'une solution de sulfate de cérium (III) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Formule du sulfate de cérium (III) : $Ce_2(SO_4)_3$ ($2 Ce^{3+} + 3 SO_4^{2-}$)

2) Déterminons les concentrations de Ce^{3+} , F^- , $[CeF]^{2+}$ dans la solution avant l'ajout de l'acide. (On néglige la basicité des ions fluorure.)

Lors du mélange, on réalise la réaction de complexation suivante :



Avec $[Ce^{3+}]_0 = 0.1M$

(Une mole de sulfate de cérium produit 2 moles d'ions Ce^{3+} et on dilue d'un facteur 2.)

et $[F^-]_0 = 0.1M$ (On dilue d'un facteur 2.)

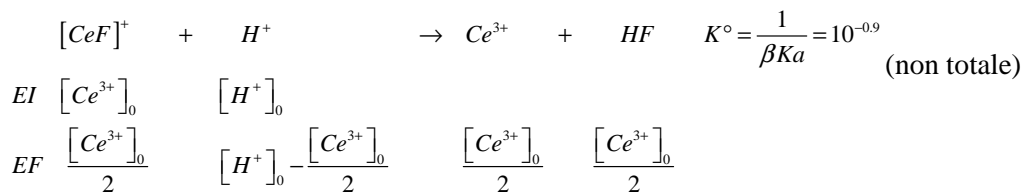
$$\beta = \frac{[Ce^{3+}]_0}{\varepsilon^2} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{[Ce^{3+}]_0}{\beta}} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{10^{-1-4.1}} = 2.8210^{-3}M$$

Ainsi, à l'équilibre :

$$\begin{array}{l}
 [CeF]^{2+} = 0.1M \\
 [Ce^{3+}] = [F^-] = 2.8210^{-3}M
 \end{array}$$

3) A la solution obtenue, on ajoute sans dilution une quantité n d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que 50 % du cérium (III) soit complexé.

La réaction qui se produit lors de l'ajout d'acide est :



Déterminons la quantité n d'acide à ajouter.

$$\frac{1}{\beta Ka} = \frac{[HF][Ce^{3+}]}{[H^+][CeF]^+} \Rightarrow \frac{1}{\beta Ka} = \frac{\frac{[Ce^{3+}]_0}{2}}{[H^+]_0 - \frac{[Ce^{3+}]_0}{2}}$$

$$\Rightarrow [H^+]_0 = \frac{[Ce^{3+}]_0}{2} (\beta Ka + 1)$$

$$\Rightarrow [H^+]_0 = \frac{10^{-1}}{2} (10^{0.9} + 1) = 4.47 \cdot 10^{-1} M$$

$$\Rightarrow n_{HCl} = [H^+]_0 \times V_0 = 4.47 \cdot 10^{-1} \times 20 \cdot 10^{-3} = 8.94 \cdot 10^{-3} mol$$

Exercice n°4

Dessignons les produits des réactions suivantes :

