TD Equilibres de complexation

Exercice 6 : Complexations compétitives de l'ion mercure

① • $Hg^{2+} + 4\,SCN^- = [Hg(SCN)_4]^{2-}$ $\beta_4 = 10^{21,7}$

• $Hg^{2+} + 4\,CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-}$ $\beta'_4 = 10^{43,5}$

$\beta'_4 \gg \beta_4$: $[Hg(CN)_4]^{2-}$ est plus stable que $[Hg(SCN)_4]^{2-}$

---

② Nitrate de mercure II $(2NO_3^-, Hg^{2+})$: $C_{o_1} = \dfrac{50\times10^{-2}}{50+50} = 5\times10^{-3}\,mol.L^{-1}$

Thiocyanate de potassium (SCN^-, K^+) : $C_{o_2} = \dfrac{50\times5\times10^{-2}}{50+50} = 2{,}5\times10^{-2}\,mol.L^{-1}$

• NO_3^- et K^+ sont des ions spectateurs donc

$$\boxed{\begin{cases}[NO_3^-]_0 = [NO_3^-]_f = 2C_{o_1} = 1\times10^{-2}\,mol.L^{-1}\\ [K^+]_0 = [K^+]_f = C_{o_2} = 2{,}5\times10^{-2}\,mol.L^{-1}\end{cases}}$$

• $Hg^{2+} + 4\,SCN^- = [Hg(SCN)_4]^{2-}$ $\beta_4 = 10^{21,7}$ réaction totale $(\xi_{vf} = \xi_{v\,max})$

Etat initial	C_{o_1}	C_{o_2}	0
Etat Final	$C_{o_1}-\xi_{vmax}$	$C_{o_2}-4\xi_{vmax}$	ξ_{vmax}

On cherche le réactif limitant $\begin{cases}C_{o_1}-\xi_{vmax} = 0 \rightarrow \xi_{vmax} = C_{o_1}\\ C_{o_2} - 4\xi_{vmax} = 0 \rightarrow \xi_{vmax} = \dfrac{C_{o_2}}{4}\end{cases}$

La plus petite valeur correspond à $\xi_{vmax} = C_{o_1}$: Hg^{2+} est le réactif limitant.

Dans l'état final :

$$\boxed{\begin{aligned}&[Hg^{2+}]_f \sim 0\,mol.L^{-1}\\ &[SCN^-]_f = 5\times10^{-3}\,mol.L^{-1}\\ &[[Hg(SCN)_4]^{2-}]_f = 5\times10^{-3}\,mol.L^{-1}\end{aligned}}$$

Pour déterminer la composition du mélange obtenu il faut trouver la première réaction prépondérante non quantitative. D'après l'état final précédent il vient :

$4\,SCN^- + [Hg(SCN)_4]^{2-} = [Hg(SCN)_4]^{2-} + 4\,SCN^-$ $K = 1$ réaction non quantitative ne modifiant pas le bilan précédent.

③ Cyanure de potassium (CN^-, K^+) $C_{0_3} = \frac{100 \times 5\times10^{-2}}{200} = 2{,}5\times10^{-2}\, mol.L^{-1}$

$$\left.\begin{aligned} \left[[Hg(SCN)_4]^{2-}\right]_0 &= \frac{5\times10^{-3}\times100}{200} = 2{,}5\times10^{-3}\, mol.L^{-1} \\ [SCN^-]_0 &= \frac{5\times10^{-3}\times100}{200} = 2{,}5\times10^{-3}\, mol.L^{-1} \end{aligned}\right\}$$

⚠ à la dilution.

Ions spectateurs :

$$\boxed{\begin{aligned} [NO_3^-]_0 &= \frac{2C_{0_1}\times100}{200} = C_{0_1} = 5\times10^{-3}\, mol.L^{-1} \\ [K^+]_0 &= C_{0_3} + \frac{C_{0_2}\times100}{200} = C_{0_3} + \frac{C_{0_2}}{2} = 3{,}8\times10^{-2}\, mol.L^{-1} \end{aligned}}$$

- $[Hg(SCN)_4]^{2-} + 4\,CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-} + 4SCN^-$ $\left\{\begin{array}{l} K = \frac{\beta_4'}{\beta_4} = 10^{20,8} \\ \text{réaction } \underline{\underline{\text{totale}}} \end{array}\right.$

EI	$2{,}5\times10^{-3}$	C_{0_3}	0	$2{,}5\times10^{-3}$
EF	$2{,}5\times10^{-3} - \xi_{vmax}$	$C_{0_3} - 4\xi_{vmax}$	ξ_{vmax}	$4\xi_{vmax} + 2{,}5\times10^{-3}$

$(mol.L^{-1})$

Recherche du réactif limitant : $\xi_{vmax} = 2{,}5\times10^{-3}\, mol.L^{-1} \xrightarrow[\text{limitant}]{\text{réactif}} \left[Hg(SCN)_4\right]^{2-}_f \simeq 0\, mol.L^{-1}$

$[CN^-]_f = 1{,}5\times10^{-2}\, mol.L^{-1}$

- $\left[[Hg(CN)_4]^{2-}\right]_f = 2{,}5\times10^{-3}\, mol.L^{-1}$

$[SCN^-]_f = 1{,}3\times10^{-2}\, mol.L^{-1}$

Comme précédemment la réaction non quantitative qui fixe les concentrations à l'équilibre final ne modifie pas le bilan précédent :

$$[Hg(CN)_4]^{2-} + 4CN^- = 4CN^- + [Hg(CN)_4]^{2-} \quad K = 1.$$

Exercice 7 : Complexations compétitives du ligand EDTA

- $pK_d([FeY]^-) > pK_d'([BaY]^{2-})$ donc $\log K_f > \log K_f'$ donc $[FeY]^-$ est plus stable en solution que $[BaY]^{2-}$ et sa formation se fera prioritairement (c'est à dire avec celle de $[BaY]^{2-}$)

En effet $\boxed{RP_1}$ $Fe^{3+} + Y^{4-} = [FeY]^-$ $\quad K_f = \dfrac{1}{K_d} = 10^{20}$ totale

$\boxed{RP_2}$ $Ba^{2+} + Y^{4-} = [BaY]^{2-}$ $\quad K_f' = \dfrac{1}{K_d'} = 10^{7,5}$ totale

$K_f \gg 10^3 K_f'$: la RP_1 se produit avant la RP_2.

Effectuons un bilan de concentrations :

$\boxed{RP_1}$	Fe^{3+}	$+ Y^{4-}$	$= [FeY]^-$
EI	10^{-2}	$[Y^{4-}]_0$	0
EF	$10^{-2} - \xi_{vf}$	$[Y^{4-}]_0 - \xi_{vf}$	ξ_{vf}

Totale donc $\xi_{vf} = \xi_{vmax}$

} concentrations ($mol \cdot L^{-1}$)

$\boxed{1}$ Cas : $[Y^{4-}]_0 = 5 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$. Soit $\xi_{vmax} = [Y^{4-}]_0 = 5 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$

d'où dans l'état final de la RP_1
$$\begin{cases} [Fe^{3+}] = 5 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1} \\ [[FeY]^-] = 5 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1} \\ [Y^{4-}] \sim 0\ mol.L^{-1} \end{cases}$$
$\Rightarrow$ la RP_2 n'a pas lieu car Y^{4-} est le réactif limitant.

La réaction qui impose les concentrations à l'équilibre est :

$Fe^{3+} + [FeY]^- = [FeY]^- + Fe^{3+}$ $\quad K = 1$ Non quantitative et ne modifiant pas le bilan précédent.

$$[Y^{4-}]_e = \frac{[[FeY]^-]_e}{K_f\,[Fe^{3+}]_e} = K_d = 10^{-20}\ mol.L^{-1}$$ (négligeable devant les autres espèces)

2] Cas $[Y^{4-}]_0 = 1,55 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$. $\xi_{max} = [Fe^{3+}]_0 = 10^{-2}\ mol.L^{-1}$ d'où

dans l'état final de la RP_1
$$\begin{cases} [Fe^{3+}] \sim 0\ mol.L^{-1} \\ [Y^{4-}]_0 = 5,5 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1} \\ [[FeY]^-] = 10^{-2}\ mol.L^{-1} \end{cases}$$

$\boxed{RP_2}$ $Ba^{2+} + Y^{4-} = [BaY]^{2-}$ totale $\xi_{vf} = \xi_{max}$

	Ba^{2+}	Y^{4-}	$[BaY]^{2-}$
EI	10^{-2}	$5,5\,10^{-3}$	0
EF	$10^{-2} - \xi_{vf}$	$5,5 \times 10^{-3} - \xi_{vf}$	ξ_{vf}

concentrations en mol L⁻¹

$\xi_{vmax} = 5,5 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1}$ soit dans l'état final de la RP_2
$$\begin{cases} [Ba^{2+}] = 4,5 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1} \\ [Y^{4-}] \sim 0\ mol.L^{-1} \\ [[BaY]^{2-}] = 5,5 \times 10^{-3}\ mol.L^{-1} \end{cases}$$

La réaction qui impose les concentrations à l'équilibre est :

$Ba^{2+} + [BaY]^{2-} = [BaY]^{2-} + Ba^{2+}$ $K = 1$ non quantitative et ne modifiant pas le bilan précédent.

$$[Y^{4-}]_e = \frac{[(BaY)^{2-}]_e}{Kf'\,[Ba^{2+}]_e} = 3,9.10^{-8}\ mol.L^{-1}$$ (négligeable devant les autres espèces)

Pour chaque cas une autre réaction était envisageable après la RP_1 :

$$\underbrace{[FeY]^-}_{\oplus\ \text{stable}} + Ba^{2+} = Fe^{3+} + \underbrace{[BaY]^{2-}}_{\ominus\ \text{stable}}$$ $K = Kd \times Kf' = \frac{Kd}{Kd'} = 10^{-12,5}$

$pKd = 20$ $\qquad pKd' = 7,5$

négligeable devant les autres RP.
(notamment la RP_2)

Exercice 8 : Télescope à deux miroirs concaves

1. • objet : lune à l'∞ $\xrightarrow{M_1}$ Image intermédiaire de la lune par M_1 dans le plan focal image $\xrightarrow{M_2}$ Image finale de la lune dans le plan transverse passant par S_1

• En notant A le centre de la lune à l'∞ sur l'axe optique il vient :

$$\boxed{A_\infty \text{ sur l'axe optique} \xrightarrow{M_1} A_1 = F_1' \xrightarrow{M_2} A' = S_1}$$

• Image finale 3x plus grande que l'image intermédiaire et renversée : $\gamma_2 = -\dfrac{\overline{S_2A'}}{\overline{S_2A_1}} = -3$

Soit $\gamma_2 = -\dfrac{\overline{S_2S_1}}{\overline{S_2F_1'}} = -3 \Rightarrow \overline{S_2S_1} = 3\,\overline{S_2F_1'}$ avec d'après la relation de Chasles

$\overline{S_2F_1'} = \overline{S_2S_1} + \overline{S_1F_1'}$. Or, $\overline{S_1F_1'} = \dfrac{\overline{S_1C_1}}{2} = \dfrac{R_1}{2}$ d'où $\overline{S_2S_1} = 3\left(\overline{S_2S_1} + \dfrac{R_1}{2}\right)$

$$\boxed{\overline{S_2S_1} = -\frac{3}{4}R_1} \qquad \text{AN : } \boxed{\overline{S_2S_1} = 12\,\text{cm}}$$

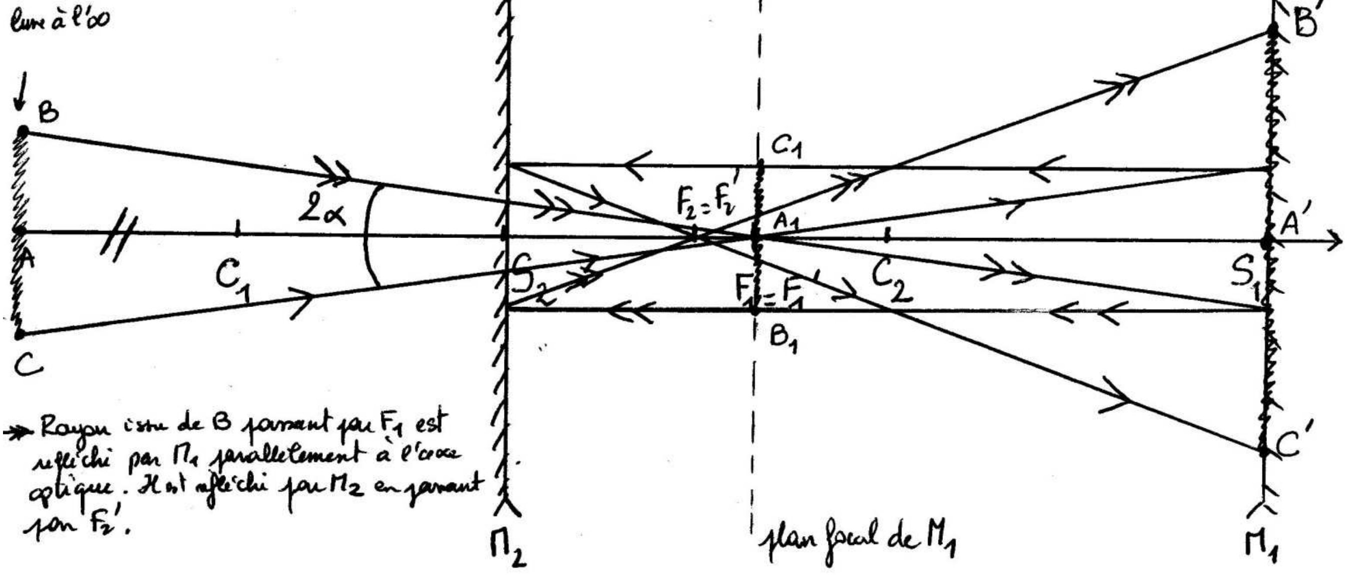
• Formule de conjugaison pour les points conjugués par M_2 (A_1, A') :

$$\frac{1}{\overline{S_2A'}} + \frac{1}{\overline{S_2A_1}} = \frac{2}{\overline{S_2C_2}} = \frac{2}{R_2} \quad \text{soit} \quad \frac{1}{\overline{S_2S_1}} + \frac{1}{\overline{S_2F_1'}} = \frac{2}{R_2}$$

d'où
$$\boxed{R_2 = \frac{2\,\overline{S_2S_1}\cdot\overline{S_2F_1'}}{\overline{S_2S_1} + \overline{S_2F_1'}}} \qquad \text{AN : } \boxed{R_2} = \frac{2 \times 12 \times 4}{12 + 4} = \boxed{6\,\text{cm}}$$

$$\left(\overline{S_2F_1'} = \overline{S_2S_1} + \overline{S_1F_1'} = 12 - 8 = 4\,\text{cm}\right)$$

2)



→ Rayon issu de B passant par F_1 est réfléchi par M_1 parallèlement à l'axe optique. Il est réfléchi par M_2 en passant par F_2'.

<u>L'image finale est droite.</u>

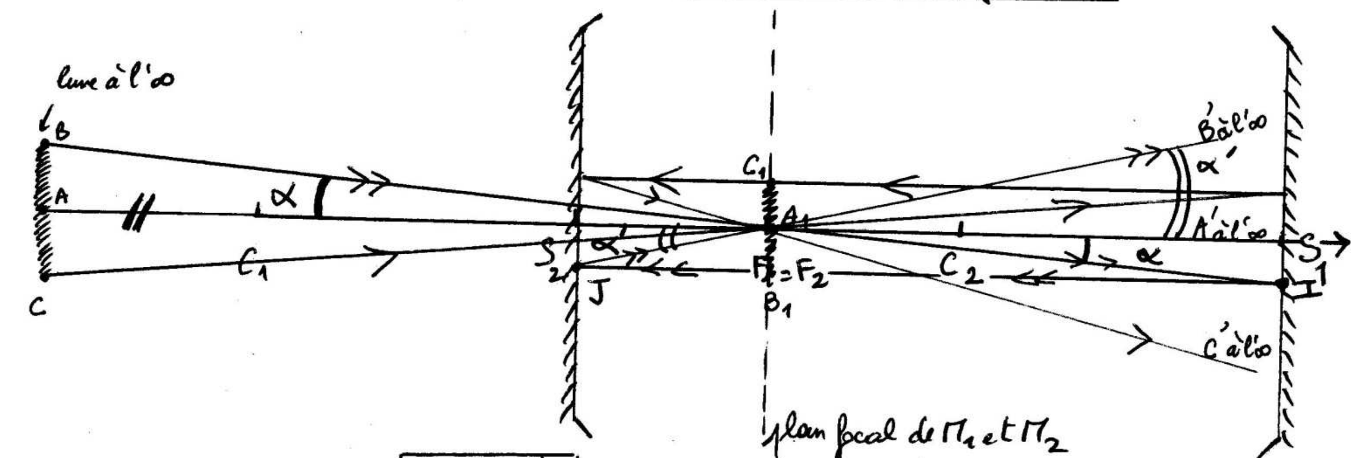
$$\begin{cases} A_\infty \text{ sur l'axe optique} \xrightarrow{M_1} A_1 = F_1' \xrightarrow{M_2} A' = S_1 \\ \overline{S_1C_1} = -16\text{ cm} \\ \overline{S_2C_2} = 6\text{ cm} \\ \overline{S_2S_1} = 12\text{ cm} \end{cases}$$

---

3) • A_∞ sur l'axe optique $\xrightarrow{M_1} A_1 = F_1' \xrightarrow{M_2} A'_\infty$ sur l'axe optique

$A_1 = F_2$ ← par définition du foyer objet.

Ainsi <u>$F_2 = F_1'$</u> : <u>les foyers des miroirs 1 et 2 sont confondus.</u>



<u>Grandissement angulaire</u> $\boxed{G = \frac{\alpha'}{\alpha}}$

$$\tan\alpha = \frac{S_1I}{F_1'S_1} = \frac{A_1B_1}{F_1'S_1} \text{ (triangle } F_1'S_1I)$$

$$\tan\alpha' = \frac{S_2J}{S_2F_2} = \frac{A_1B_1}{S_2F_2} \text{ (triangle } F_2S_2J)$$

<u>Dans les conditions de Gauss</u> ($\tan\alpha \approx \alpha$)

$$\boxed{G = \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{F_1'S_1}{S_2F_2} = \frac{\frac{|R_1|}{2}}{\frac{R_2}{2}} = \frac{|R_1|}{R_2}}$$

AN $G = \frac{16}{6} = \frac{8}{3} \approx 2,7$