

Exercice 1Preliminaires :**Complexe** : $M L_n$ et $n \geq 1$ **La formation des complexes en solution aqueuse est associée à 2 types de constantes d'équilibre : les constantes de formation successives K_{fi} et constantes globales de formation β_n** 

.....

**Relations entre ces constantes** $\beta_n = \prod K_{fi}$ $K_{fi} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}}$ **Autres grandeurs caractéristiques : les constantes de dissociation successives ou globale : $K_{di} = 1 / K_{fi}$ et $K_d = 1 / \beta_n$**

1) « S'appropriier-Analyser » : signification des courbes

$$\% \text{espèce} = \frac{[\text{espèce}]}{\text{Somme des concentrations de toutes les espèces présentes}}$$

Exemples :

$$\% [F^-] = 100 \frac{[F^-]}{[F^-] + [Fe^{3+}] + [FeF^{2+}] + [FeF_2^+]}$$

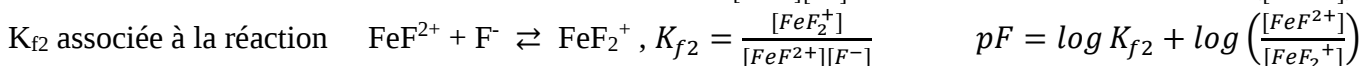
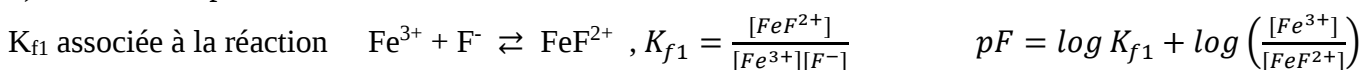
$$\% [FeF^{2+}] = 100 \frac{[FeF^{2+}]}{[F^-] + [Fe^{3+}] + [FeF^{2+}] + [FeF_2^+]}$$

Courbe 1 : l'espèce associée à cette courbe se trouve seule en solution lorsque pF est le plus faible, c'est-à-dire lorsque la concentration en F^- est la plus importante : il ne peut s'agir que de F^-

Pour les autres courbes :

Lorsque $pF = -\log([F^-])$ augmente la concentration en ions fluorure F^- diminue : les espèces majoritaires doivent alors comporter de moins en moins de fluor.

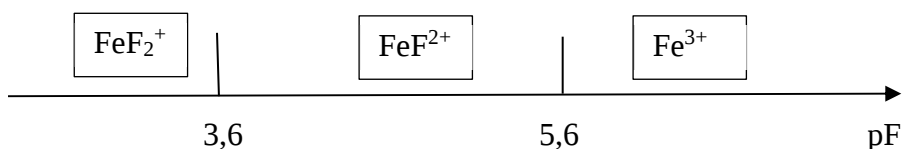
courbe	1	2	3	4
espèce	F^-	FeF_2^+	FeF^{2+}	Fe^{3+}

2) Pour les complexes Fer-fluorure $n_{\max} = 2 \Rightarrow$ 2 constantes de formation successives **$\log K_{f1} = pF$ pour $[Fe^{3+}] = [FeF^{2+}]$, soit à l'intersection des courbes 3 et 4**

$\log K_{f1} = 5,6$

 $\log K_{f2} = pF$ pour $[FeF_2^+] = [FeF^{2+}]$, soit à l'intersection des courbes 3 et 2

$\log K_{f2} = 3,6$

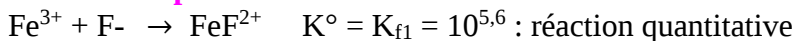


3)

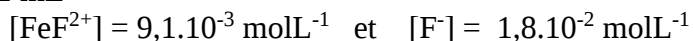
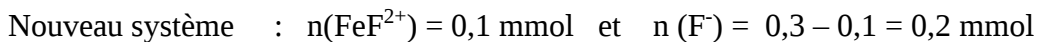
① Bilan des espèces introduites :



② Réactions possibles

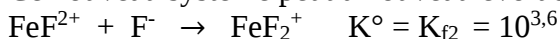


↓



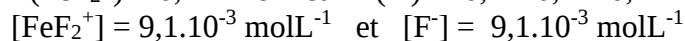
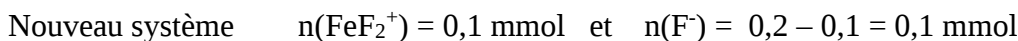
Remarque si on fait l'approximation $V \approx 10 \text{ mL}$ (ce qui revient à négliger la dilution lors de l'introduction de 1 mL de NaF) : $[\text{FeF}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ et $[\text{F}^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Ce nouveau système peut à nouveau évoluer selon :



Valeur de K° et F. introduit en excès : réaction quantitative

↓



A partir de ce dernier système (FeF_2^+ et F^-) : pas de réaction possible entre ces deux espèces , éventuellement les réactions de dissociation (inverses des réactions de formation) mais elles sont très peu déplacées .

Conclusion :

dans l'état final le système est constitué de FeF_2^+ et de F^- avec
 $[\text{FeF}_2^+] = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ et $[\text{F}^-] = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$
(ou $[\text{FeF}_2^+] = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ et $[\text{F}^-] = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ si on néglige la dilution)

Le jour du concours : pour gagner du temps, on écrira directement :

Bilan des espèces introduites :



On observe que l'ion F^- est introduit en large excès d'où la composition finale du système :



Ceci est possible car les 2 réactions sont quantitatives

Remarque : En utilisant K_{f2} et K_{f1} on peut déterminer les concentrations des autres espèces :

$$K_{f2} = \frac{[\text{FeF}_2^+]}{[\text{FeF}^{2+}][\text{F}^-]} \Rightarrow [\text{FeF}^{2+}] = \frac{9,1 \cdot 10^{-3}}{10^{3,6} \times 0,01} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

$$K_{f1} = \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]} \Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{2,3 \cdot 10^{-4}}{10^{5,6} \times 0,01} = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ molL}^{-1}$$

(Ces valeurs permettent éventuellement de valider l'hypothèse d'absence d'évolution ..si c'est demandé)

Corrélation avec le graphe fourni

$$[\text{F}^-] = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \Rightarrow \text{pF} = -\log(9,1 \cdot 10^{-3}) = 2,04$$

On se place sur le graphe à l'abscisse $\text{pF} = 2,0$: on constate que les espèces présentes sont celles associées aux courbes 1 et 2 , c'est-à-dire F^- et FeF_2^+