

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 atome ou ion positif, à laquelle sont liés des molécules ou des ions négatifs désignés par ligands (ou coordinats).

• L'entité centrale doit pouvoir accepter des doublets d'électrons (liaison de coordination) : elle doit donc posséder des lacunes électroniques.

Ex: Cu^{2+} , Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , ...

• Un ligand doit posséder au moins un doublet d'électrons libres. S'il est lié par une liaison de coordination à l'entité centrale, il est dit monodentate. Dans le cas contraire, il est polydentate.

Exemples: H_2O , NH_3 , CO , F^- , Cl^- , CN^- , SCN^- , OH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ...

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

2. NOMENCLATURE

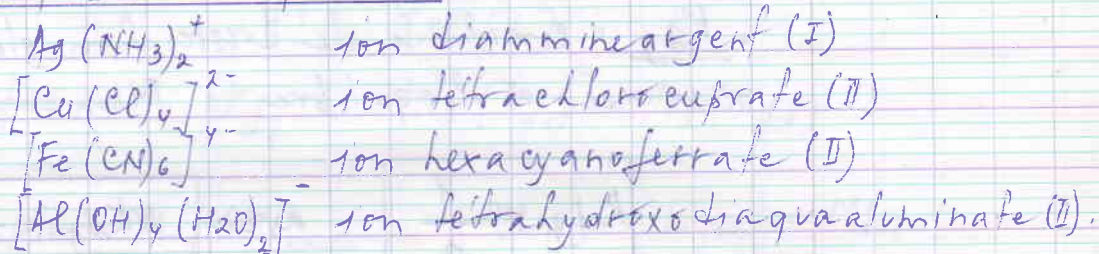
Le nom du complexe dépend de la charge globale qu'il porte. On donne dans l'ordre indiqué :

• Complexe positif ou neutre : préfixe grec indiquant le nombre de ligands + nom du ligand (ou des ligands par ordre alphabétique en donnant la priorité aux ligands anioniques) avec la terminaison o (sauf exceptions : H_2O - aqua, NH_3 - ammine) + nom de l'élément métallique central + charge de cet élément

en chiffres romains.

• Complexe négatif : même nomenclature mais le nom de l'élément métallique est suivi du suffixe -ate.

Exemples de complexes :



3. GEOMETRIE

La structure spatiale d'un complexe dépend de l'indice de coordination. Elle peut souvent 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 : C

Accepteur de ligands : l'entité centrale : M

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

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

($C = ML_n$) ; où n désigne le nombre de ligands.

Analogie acide-base : C joue le rôle de l'acide, M celui de la base et L celui du proton pour les réactions acido-basiques.

2) CONSTANTES DE FORMATION (DE DISSOCIATION)

a/ Constante de formation (de dissociation) globale

• β_n : constante de formation globale du complexe ou constante de stabilité (plus β_n est grande, plus le complexe est stable) associée à l'équilibre



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

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

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

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

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

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

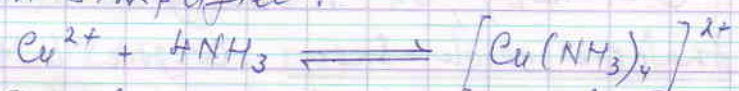


La constante de formation β_n - sus-entendu en solution aqueuse - du complexe ML_n , a bien la forme donnée car l'activité de l'eau est égale à 1.

Exemple



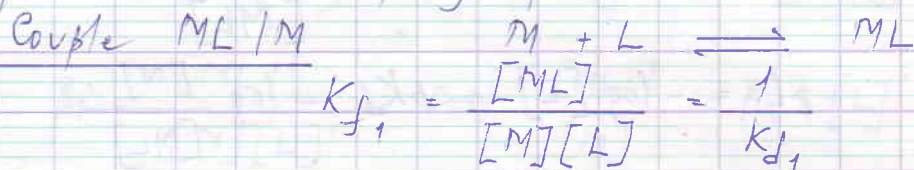
notation simplifiée :



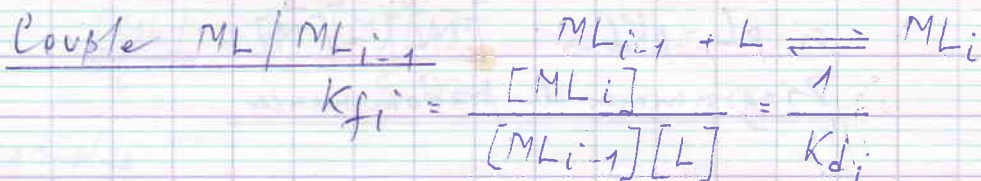
b/ Complexes successifs - constantes de formation (de dissociation) successives.

Lorsqu'un ion ou un atome peut former avec un type de ligand plusieurs complexes : $ML_1, ML_2, \dots, ML_{i-1}, \dots, ML_n$, on définit n constantes de formation (ou de dissociation) successives associées aux couples mettant en jeu l'échange d'un ligand ML_i / ML_{i-1} , c'est-à-dire associées aux équilibres successifs $ML_{i-1} + L \rightleftharpoons ML_i$

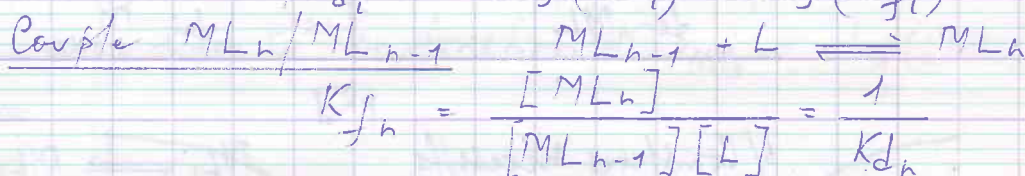
Analogie acide-base ML_i accepteur et donneur de ligand
 joue le rôle des ampholytes pour les réactions acido-basiques.



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

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

$$pK_{dj} = \sum_{i=1}^j pK_{di}$$

* 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



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

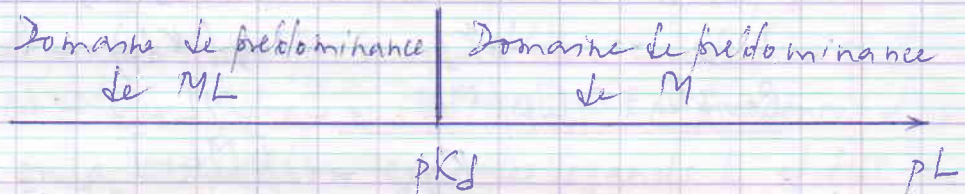
$$pL = -\log [L] = pK_d + \log \frac{[M]}{[ML]}$$

si $pL > pK_d$ $[M] > [ML]$ M est l'espèce prédominante

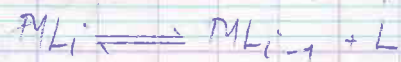
si $pL < pK_d$ $[ML] > [M]$ ML est l'espèce prédominante

si $pL = pK_d$ $[ML] = [M]$

Diagramme de prédominance



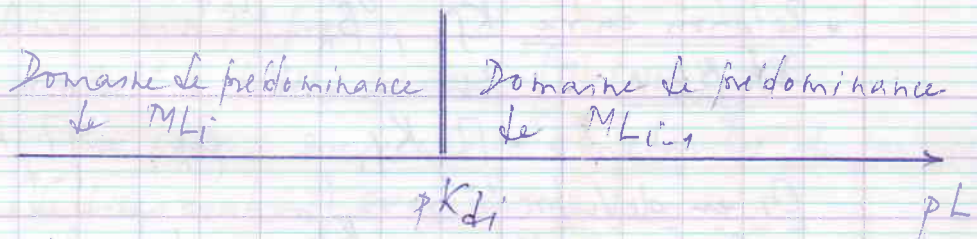
b/ Complexes successifs



$$K_{d_i} = \frac{[ML_{i-1}] \cdot [L]}{[ML_i]} = \frac{1}{K_{f_i}}$$

$$pL = pK_{d_i} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

d'où le diagramme de prédominance



2/ DIAGRAMMES DE DISTRIBUTION DES ESPÈCES

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

globales de formation β_i conduisent à:

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

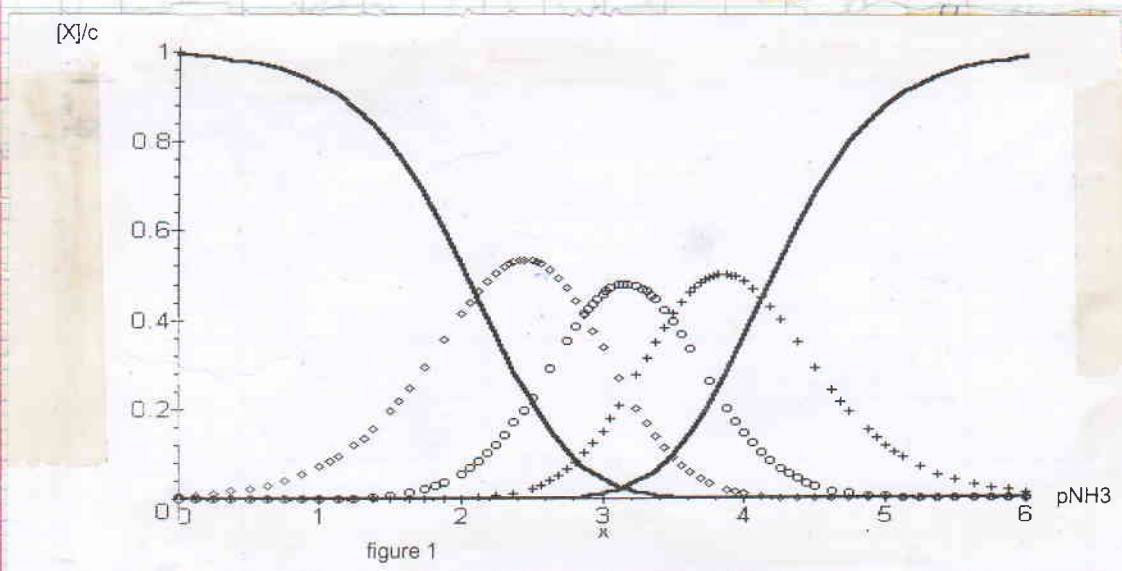
$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} \quad \text{soit} \quad \frac{[ML_i]}{[M]} = \beta_i [L]^i$$

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

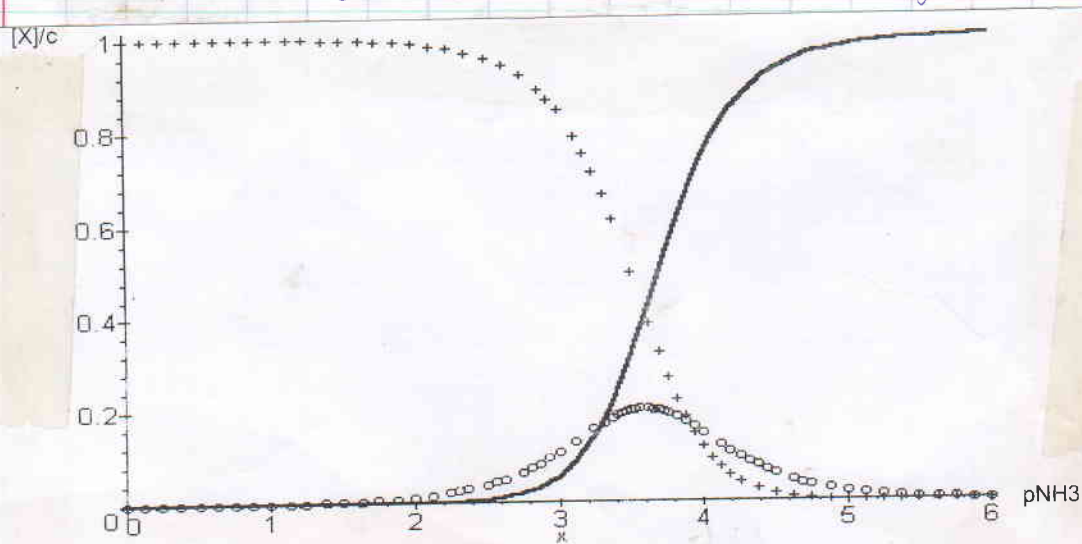
$$\frac{[ML]}{c} = \beta_1 \frac{[M][L]}{c} \quad \text{etc.} \dots$$

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 démarche que pour les réactions acido-basiques.

- Faire le bilan des espèces en présence
- Ecrire les équations 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
 - Compétition entre deux ligands : ML_1 en présence de L_2 .
 - Compétition entre deux accepteurs : M_1L_n en présence de M_2 .
- La notion de réaction prépondérante est toujours valable.

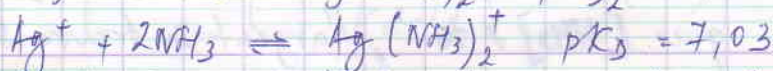
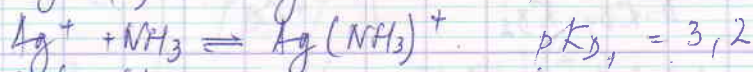
Remarque: L'utilisation des diagrammes de prédominance est toujours judicieuse pour la prévision des réactions et la vérification des hypothèses.

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 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 de AgCl augmente.

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

4.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:

$pK_{D1} = 3,2$ $pK_{D2} = 3,83$ 4.N. : $c_0 = 10^{-2} \text{ mole/l}$

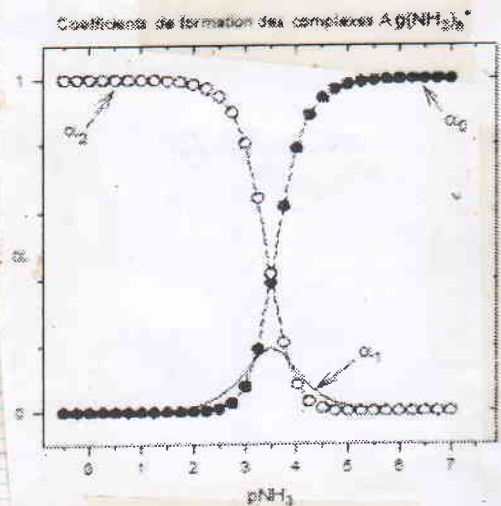
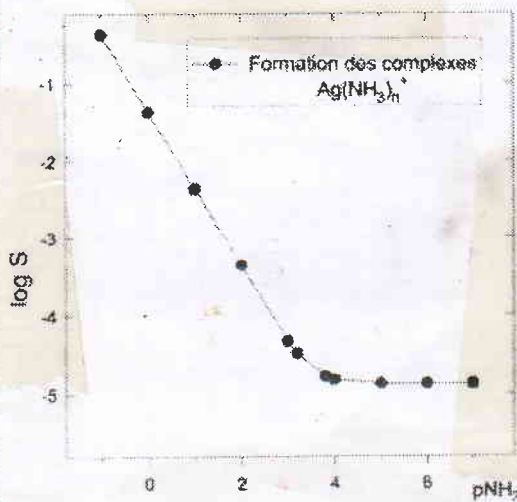
$$\text{ici } D = 1 + \frac{[\text{NH}_3]}{K_{D1}} + \frac{[\text{NH}_3]^2}{K_{D1} \cdot K_{D2}}$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{D} \Leftrightarrow \left\{ \frac{[\text{Ag}^+]}{c_0} \right\}$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{NH}_3]}{D \cdot K_{D1}} \Leftrightarrow \left\{ \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{c_0} \right\}$$

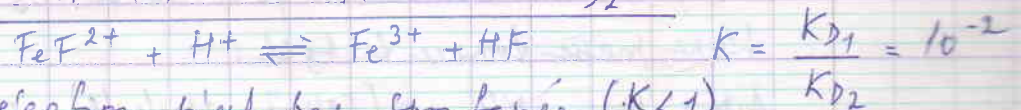
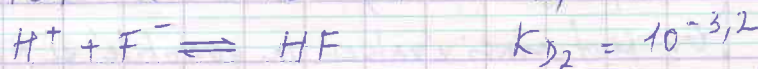
$$\alpha_2 = \frac{[\text{NH}_3]^2}{D \cdot K_{D1} \cdot K_{D2}} \Leftrightarrow \left\{ \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{c_0} \right\}$$

On constate que le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ participe peu ; dès que $[\text{NH}_3] > 10^{-2}$, l'argent se trouve sous la forme $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$



INFLUENCE DU PH SUR LA COMPLEXATION

Exemple Soit le complexe FeF^{2+} en milieu acide



La réaction n'est pas spontanée ($K < 1$) dans le sens gauche \rightarrow droite. En milieu HF aqueux, les ions Fe^{3+} seront naturellement complexés en FeF^{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
$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{HF}] + [\text{F}^-] = [\text{F}^-] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) \quad (1)$$

Si le complexe est stable (pK_D élevé) : $[\text{FeF}^{2+}] \approx c_0$ d'où

$$K_D = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]} \approx \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{c_0}$$

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 ($1 \gg [\text{H}^+]/K_a$)

$$[\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{K_D \cdot c_0} \text{ soit } \log [\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2} (\log c_0 - \text{p}K_D) = c$$

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

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

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

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

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

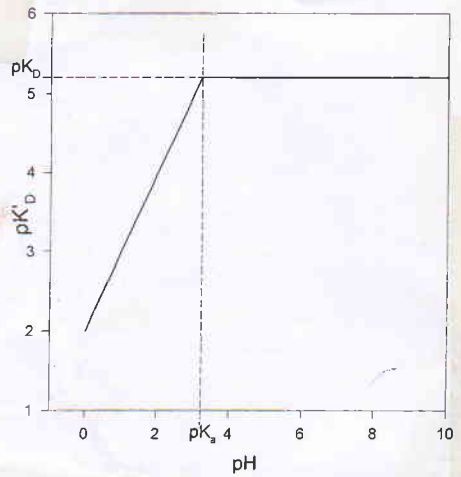
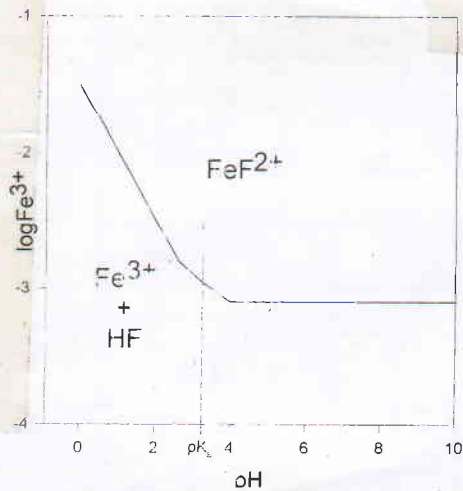
$$K'_D = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot c_F}{[\text{FeF}^{2+}]} = K_D \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a} \right) = K_D \cdot f(\text{pH})$$

On trace alors $pK_D' = f(\text{pH})$.

• $\text{pH} > \text{p}K_a$ $\Rightarrow \frac{[\text{H}^+]}{K_a}$ alors $pK_D' \approx pK_D$

• $\text{pH} < \text{p}K_a$ $\Rightarrow \frac{1}{K_a}$ alors $pK_D' \approx \text{pH} + pK_D - pK_a$

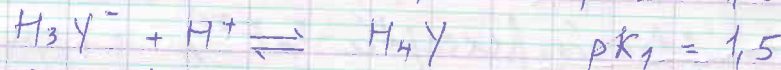
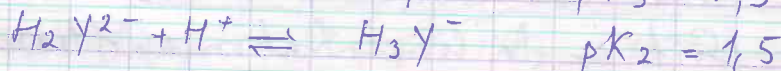
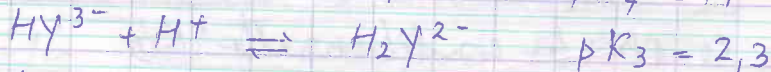
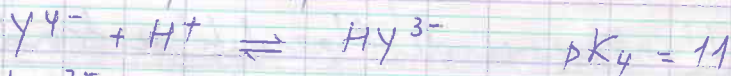
et $pK_D' \approx \text{pH} + 2,0$



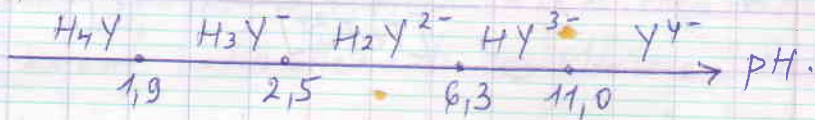
EXEMPLE 2.

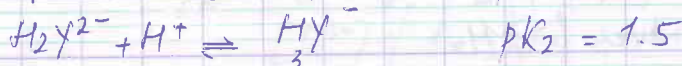
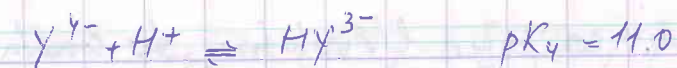
Constante conditionnelle de l'EDTA
EDTA (Y^{4-}).

En fonction du pH , les différents équilibres d'acidité de l'EDTA vont participer :



Les différents domaines de prédominance sont représentés. L'espèce complexante Y^{4-} n'existe que pour $\text{pH} > 11$.





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

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

$G_Y(pH)$

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

* 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 :

$$1 \gg \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]}{K_4 \cdot K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 \cdot K_3 \cdot K_2 \cdot K_1}$$

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

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

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

• $1,9 < pH < 2,5$ H_3Y^{-} prédomine

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

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

• $pH < 1,9$ H_4Y prédomine

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

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

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

Pour Ca^{2+} à $\text{pH} = 2,5$ $\text{pK}'_D \approx -1,6$ (CaY^{2-} , $\text{pK}_D = 10,7$)

Pour Fe^{3+} à $\text{pH} = 2,5$ $\text{pK}'_D = 12,8$

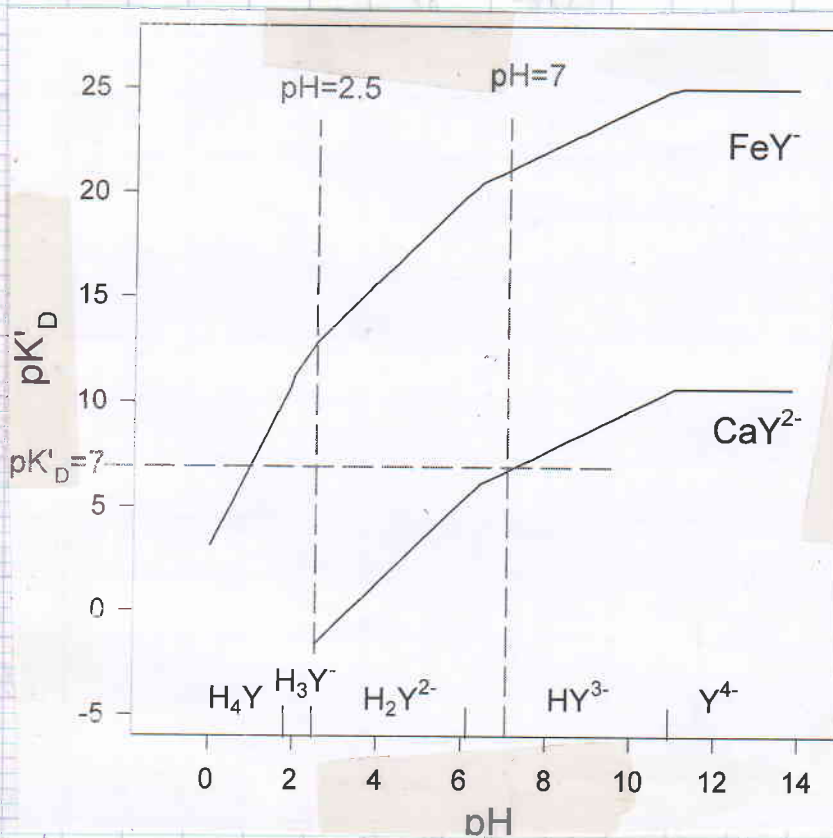
À $\text{pH} = 2,5$, le fer est donc encore plus complexé alors que le calcium ne l'est plus du tout. On peut donc doser le mélange Fer/Calcium à $\text{pH} = 2,0$, seul Fe^{3+} est dosé.

Pour avoir un dosage quantitatif, il faut avoir $\text{pK}'_D > 7,0$

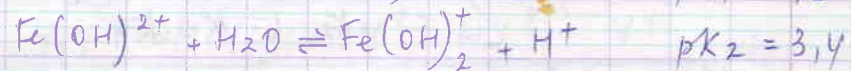
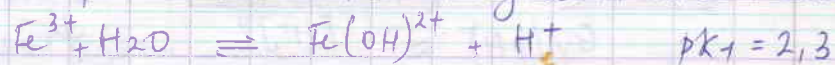
$K_s \text{Fe}(\text{OH})_3 = 10^{-37}$, si $c = 0,1 \text{M}$ \downarrow à $\text{pH} = 2,0$

$K_s \text{Ca}(\text{OH})_2 = 10^{-5}$, si $c = 0,1 \text{M}$ \downarrow à $\text{pH} = 12,0$.

Figure.



• Lorsque d'autres réactions concurrentielles existent, on peut en tenir compte dans la constante conditionnelle. Par exemple les ions Fe^{3+} réagissent avec l'eau :



$$\text{Dane } e_{Fe} = \frac{[Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+]}{[Fe^{3+}] \cdot \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} \right)} =$$

$$f'_{Fe}(pH)$$

$$\text{Smit } e_{Fe} = [Fe^{3+}] \cdot f'(pH)$$

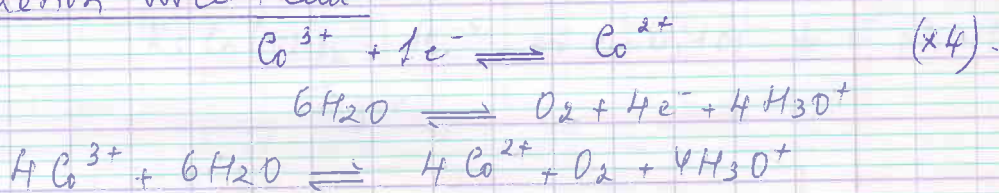
$$\text{Dane } K'_D = K_D \cdot f'_{Fe}(pH) \cdot G_Y(pH).$$

LES COMPLEXES ET L'OXYDO-REDUCTION

Question: Les ions cobalt Co^{3+} peuvent-ils exister dans l'eau? On donne $E^\circ_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,82\text{V}$ $E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V}$
 $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0\text{V}$.

Écrire la réaction avec l'eau et calculer la constante d'équilibre?

O_2 a $E^\circ_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} > E^\circ_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ donc les ions Co^{3+} oxydent l'eau
 Réaction avec l'eau



$$K = \frac{[\text{Co}^{3+}]^4 \cdot p_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+]^4}{[\text{Co}^{2+}]^4}$$

À l'équilibre les potentiels des deux couples sont égaux
 $E_1 = E_2$

$$\text{avec } E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \log ([\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2})$$

$$\begin{aligned} (E_1^\circ - E_2^\circ) &= \frac{0,06}{4} \log ([\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2}) - 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \\ &= \frac{0,06}{4} \left[\log ([\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2}) - \log \frac{[\text{Co}^{3+}]^4}{[\text{Co}^{2+}]^4} \right] = \frac{0,06}{4} \log K \end{aligned}$$

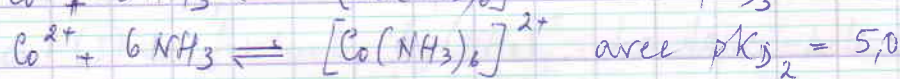
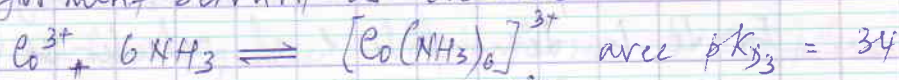
$$\text{et } \log K = 4 \frac{(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,06} \quad \text{donc } K = 2,15 \cdot 10^{39}$$

2/ Les ions du cobalt forment avec l'ammoniac en solution aqueuse deux complexes hexacoordinés stables
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($pK_{D3} = 34$) et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ($pK_{D2} = 5,0$).

Le degré III du cobalt est-il stable en milieu ammoniacal ?

Données : On prendra $\frac{RT}{F} \ln = 0,06 \log$.

En milieu ammoniacal les complexes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ se forment suivant les réactions :



$$K_{D_3} = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}$$

$$K_{D_2} = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}}$$

La demi-réaction d'oxydo-réduction s'écrit :



$$E_3 = E_3^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}} = E_3^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

Dans un système redox à l'équilibre, tous les couples Ox/Red présents ont même valeur de leur potentiel.

Donc $E_1 = E_3$.

$$E_3^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Co}^{3+}] K_{D_2}}{[\text{Co}^{2+}] K_{D_3}} = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

$$\text{Il vient } E_3^0 = E_1^0 - 0,06 \log \frac{K_{D_2}}{K_{D_3}} = 0,109 \text{ V}$$

Le cobalt au degré III (complexé) est donc stable en milieu ammoniacal (il n'est plus oxydé).

EXERCICES

A1 - Oxydo-réduction et complexation -

Une pile est constituée de deux demi-piles suivantes :

Demi-pile 1 : lame de plomb plongée dans un volume $V_1 = 100 \text{ ml}$ d'une solution aqueuse de nitrate de plomb.

$(\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^-)$ de concentration molaire $C_1 = 0,100 \text{ mole/l}$

Demi-pile 2 : lame d'argent plongée dans un volume

$V_2 = 100 \text{ ml}$ d'une solution aqueuse de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$) de concentration molaire $c_2 = 0,050 \text{ mole/l}$.

Données: potentiels standards des couples redox à 25°C

$$E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,13 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,80 \text{ V}$$

Donner l'expression du potentiel d'oxydo-réduction, noté E_1 de la demi-pile 1 et calculer sa valeur.



$$E_1 = E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + 0,03 \log [\text{Pb}^{2+}] = -0,13 + 0,03 \log 0,1$$

$$E_1 = -0,16 \text{ V}$$

Donner l'expression du potentiel d'oxydo-réduction, noté E_2 de la demi-pile 2 et calculer sa valeur.



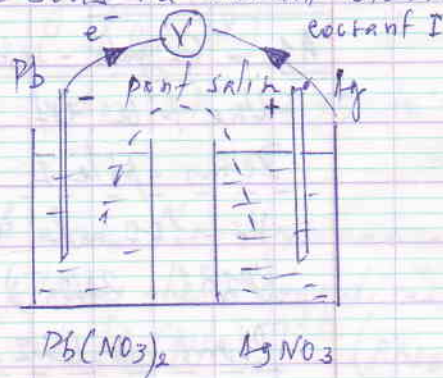
$$E_2 = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log [\text{Ag}^+] = 0,80 + 0,06 \log 0,05$$

$$E_2 = 0,72 \text{ V}$$

A quelle demi-pile appartient l'électrode constituant le pôle positif de la pile? Justifier

Le potentiel de la demi-pile 2 est supérieur à celui de la demi-pile 1; la demi-pile 2 constitue le pôle positif de la pile

Faire le schéma de la pile en précisant les polarités des électrodes ainsi que le sens du courant électrique. Lors le circuit extérieur



Calculer la fem E de la pile en début de fonctionnement.

$$E = E_2 - E_1 = 0,72 - (-0,16) = 0,88 \text{ V.}$$

On ajoute à la demi-pile 2 sans modification de volume, une quantité de matière $n_0 = 15 \cdot 10^{-3}$ mole d'ammoniac NH_3 en solution aqueuse; il se forme le complexe d'amine argent (I) de formule $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. La demi-pile 2 adopte alors un nouveau potentiel $E'_2 = 0,45 \text{ V}$.

Ecrire l'équation de formation de l'ion complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



Calculer la nouvelle concentration, notée c'_2 en ion argent Ag^+ dans la demi-pile 2 à l'équilibre.

$$E'_2 = E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \log c'_2 \Rightarrow 0,06 \log c'_2 = E'_2 - E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$$
$$\log c'_2 = [E'_2 - E^\circ_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}] / 0,06 = \frac{0,45 - 0,72}{0,06} = -4,5 \text{ soit}$$

$$c'_2 = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

Comparer c_2 et c'_2 . Que peut-on dire concernant la réaction de formation de l'ion complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

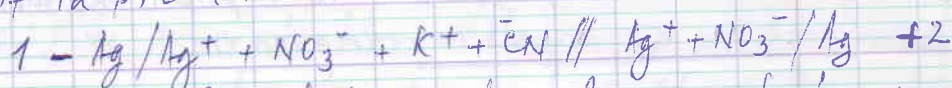
$$\frac{c_2}{c'_2} = \frac{0,05}{3,2 \cdot 10^{-5}} = 1600$$

La réaction de formation de l'ion complexe est pratiquement totale.

Établir à l'aide d'un tableau d'évolution le bilan molaire de la réaction de formation de l'ion complexe.

$$(5 \cdot 10^{-3} - x_{\text{fin}}) / V_1 = c'_2 ; x_{\text{fin}} = 5 \cdot 10^{-3} - c'_2 \cdot V_1$$
$$x_{\text{fin}} = 5 \cdot 10^{-3} - 0,1 \times 3,2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole.}$$

A2. Soit la pile : 1.



Dans le compartiment de gauche, les concentrations

$$\text{apportées sont : } [\text{Ag}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

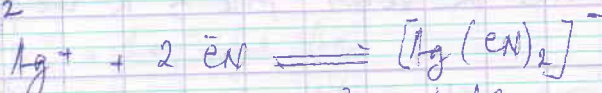
$$[\bar{\text{CN}}] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

et dans celui de droite :

$$[\text{Ag}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

La f.e.m. de la pile vaut 1,08V, en déduire la constante globale de complexation du complexe $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

On suppose que les ions Ag^+ sont complexés totalement dans le compartiment 1 selon la réaction ci-dessous de constante β_2



$$\text{Donc } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$\text{et } [\bar{\text{CN}}] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

Soit

$$E_1 = E_1^\circ (\text{Ag}(\text{CN})_2^- / \text{Ag}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\bar{\text{CN}}]^2}$$

$$\text{avec } E_1^\circ (\text{Ag} / \text{Ag}(\text{CN})_2^-) = E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0,06 \log \beta_2$$

De la f.e.m., on en déduit :

$$0,06 \log \beta_2 = \text{f.e.m.} - 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]^2 [\bar{\text{CN}}]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$$

A3. INFLUENCE DU PH SUR LA COMPLEXATION.

Pour former le complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})]^{2+}$, on mélange 50 ml de solution de nitrate de fer (III) 0,1M et 50 ml, de solution d'acétate de sodium 0,1M.

1. Nommer le complexe formé, déterminer la composition de la

solution à l'équilibre?

1. Ion acétate fer (III), $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$

Concentrations des espèces de départ

Les solutions de départ contiennent : $\frac{0,1 \times 50}{1000} = 0,005$ mole de Fe^{3+} et de CH_3COO^-

Le mélange forané (100 ml) contient donc : $\frac{0,005 \times 1000}{100} = 0,05$ M de Fe^{3+} et de CH_3COO^-

Donc $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_0 = 0,05$ mole/l



à $t=0$

c_0

c_0

à l'éq

x

$c_0 - x$

$c_0 - x$

On a donc :

$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}} = \frac{(c_0 - x)^2}{x} = 10^{-3,2}$$

On résout l'équation du second degré $x^2 - (2c_0 + K_d)x - c_0^2 = 0$.

On obtient : $x = 4,47 \cdot 10^{-2}$ mole/l

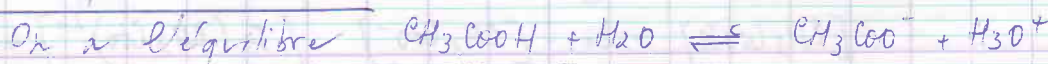
Les concentrations des espèces sont respectivement :

$$[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+} = 4,47 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_0 - 4,47 \cdot 10^{-2} = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mole/l}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = c_0 = 0,05 \text{ mole/l}$$

2. On ajoute sans dilution, un acide non complexant comme l'acide nitrique. Dans quel sens est déplacé l'équilibre de complexation?



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_0$$

Si on augmente le nombre d'ions H_3O^+ , le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ doit diminuer, cette diminution s'impose la diminution de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et augmentation de $[\text{CH}_3\text{COOH}]$. En examinant K_d , la diminution de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ provoque une augmentation du rapport



| | avancement (mole) | Ag^+ | $+ 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons$ | $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ |
|----------|------------------------|--|--------------------------------------|------------------------------|
| initial | 0 | $c_2 V_1 = 0,05 \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-3}$ | $n_0 = 15 \cdot 10^{-3}$ | 0 |
| en cours | x | $5 \cdot 10^{-3} - x$ | $15 \cdot 10^{-3} - 2x$ | x |
| final | x fin | $5 \cdot 10^{-3} - x_{\text{fin}}$ | $15 \cdot 10^{-3} - 2x_{\text{fin}}$ | x fin |
| | $5 \cdot 10^{-3}$ mole | $c_2 V_1 = 3,2 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ |

Donner l'expression littérale de la constante de formation β de l'ion diammine-argent (I)

$$\beta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{([\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2)}$$

Calcul de sa valeur.

$$\beta = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{(3,2 \cdot 10^{-6} \times 5 \cdot 10^{-3} \times 5 \cdot 10^{-3})} = 6,3 \cdot 10^7$$

→ $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^{2+}]}$. Le complexe va donc se dissocier. Déterminer le pH de la solution lorsqu'il n'y a plus que 1% des ions Fe^{3+} complexés. Quelle est alors la quantité d'acide nitrique ajoutée.

Si $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^{2+}] = 0,01 c_0 = 0,01 \times 0,05 = 5 \cdot 10^{-4}$ mole/l
 et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,99 c_0 = 0,99 \times 0,05 = 4,95 \cdot 10^{-2}$ mole/l.
 comme $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_d \cdot [\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{10^{-3,2} \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{4,95 \cdot 10^{-2}}$

Alors $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 6,37 \cdot 10^{-6}$ mole/l. et
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-] - [\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^{2+}] = 0,05 - 6,37 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4}$
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 4,949 \cdot 10^{-2}$ mole/l.
 On reporte dans K_a $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] K_a}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{4,949 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4,8}}{6,37 \cdot 10^{-6}}$

et $\text{pH} = 0,91$

La quantité d'acide fort ajoutée $n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} + n_{\text{CH}_3\text{COOH}}$
 $n_{\text{HNO}_3} = \left(0,123 + 4,949 \cdot 10^{-2} \right) \frac{100}{1000} = 1,72 \cdot 10^{-2}$ mole

Données : $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ $\text{p}K_d[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2^{2+}] = 3,2$.