

CHAPITRE 14

LES COMPLEXES : GÉNÉRALITÉS

Antérieurement ont été rencontrés différents types d'ions :

- des ions simples monoatomiques : Cl^- , Na^+ , ...
- des ions polyatomiques : SO_4^{2-} , NO_3^- , ...
- des ions polyatomiques particuliers, appelés ions complexes : $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Nous nous proposons d'étudier ce dernier type de composés.

A — ÉTUDE QUALITATIVE; DÉFINITIONS

1

QUELQUES EXEMPLES DE COMPLEXES

1.1. Le cation diammine-argent (I)

- A une solution de nitrate d'argent, ajoutons goutte à goutte une solution d'ammoniac (*figure 1*); nous observons un précipité brun d'oxyde d'argent, Ag_2O .

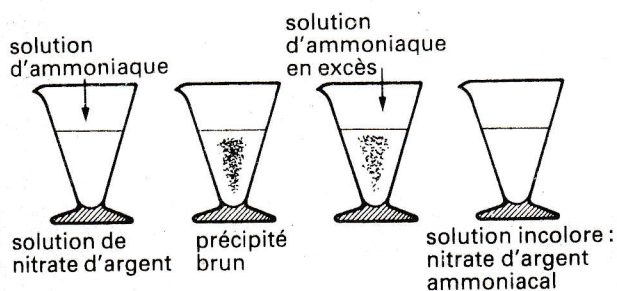


Figure 1. Obtention de nitrate d'argent ammoniacal.

- Versons un excès de solution d'ammoniac sur ce précipité brun : il se dissout, et la solution obtenue est incolore; elle est appelée nitrate d'argent ammoniacal et contient l'ion complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$: cation diammine-argent (I).

1.2. L'anion tétraiodomercurate (II)

- A une solution de nitrate de mercure (II), ajoutons une solution d'iodure de potassium (*figure 2*); il se forme un précipité rouge vermillon d'iodure de mercure (II), HgI_2 .

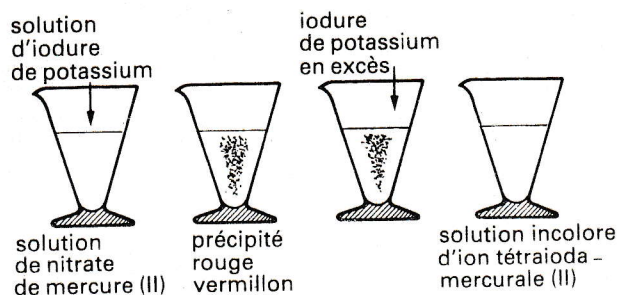


Figure 2. Obtention d'ion tétradiodomercurate (II).

- Ce précipité rouge vermillon est soluble dans un excès de solution d'iodure, et nous obtenons une solution incolore. Celle-ci contient l'ion complexe HgI_4^{2-} : anion tétradiodomercurate (II)

Remarque :

Rappelons que les cations métalliques en solution aqueuse sont souvent sous forme d'ions complexes, obtenus par la fixation sur le cation de molécules d'eau, par exemple :



Les complexes

2

DÉFINITIONS

2.1. Définition d'un complexe

D'après les exemples précédents, nous pouvons définir un complexe comme :

un édifice polyatomique résultant de la fixation sur un ion central, d'autres ions ou molécules.

2.2. Caractéristiques d'un complexe

a) Ion central

C'est un cation métallique.

Nous avons rencontré dans les exemples précédents, les cations argent (I), mercure (II), aluminium (III) ... (voir tableau I).

(Cet ion central possède généralement des cases quantiques vides, accessibles.)

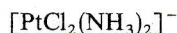
b) Ligands

Les particules liées à l'ion central s'appellent des ligands, ou coordinats; (ils sont donneurs de doublets). Ces ligands peuvent être des molécules (par exemple NH_3 , H_2O ...) ou des ions (par exemple I^- , CN^- , Cl^- ...).

Remarque :

Les ligands peuvent n'être pas tous semblables.

Exemple :



c) Indice de coordination

Le nombre de ligands liés à un ion central s'appelle l'indice de coordination. La valeur de cet indice est caractéristique de la nature de l'ion central, et indépendante de la nature du ligand.

Ainsi, l'ion Ag^+ peut donner naissance aux ions complexes :



dans lesquels l'indice de coordination est 2.

Les valeurs les plus courantes de cet indice sont 4 ou 6 :

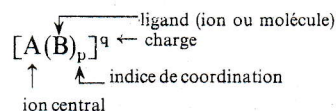
ion central	Indice de coordination
Ag^+	2
Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}	4
Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+}	6

d) Charge

La charge du complexe est égale à la somme algébrique des charges de l'ion central et des ligands.

Cette charge peut être nulle; par exemple : $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_2$.

Nous pouvons représenter un complexe ainsi :



e) Nomenclature

• Les ligands sont nommés avant l'ion central; leur nombre est précisé par un préfixe (di, tri, tétra ...). S'ils sont neutres ou positifs, leurs noms sont sans modification (exceptions : NH_3 nommé ammine; H_2O nommé aqua).

S'ils sont négatifs ou organiques, leurs noms sont terminés par O; CN^- : cyano; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: thiosulfato; SCN^- : thiocyanato; OH^- : hydroxo ...

• Les anions complexes sont caractérisés par la terminaison *ate*. Les cations et les molécules neutres ne comportent pas de terminaison particulière; dans tous les cas le nombre d'oxydation du métal central est précisé.

Remarque :

La formule de l'ensemble du complexe est souvent placée entre crochets. Pour des raisons de simplification d'écriture, les crochets ont été généralement omis dans ce livre.

Tableau I : Caractéristiques de quelques complexes

Formule du complexe	Ion central	Ligand	Indice de coordination	Nom du complexe
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	Ag^+	NH_3	2	cation diammine-argent (I)
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	Al^{3+}	H_2O	6	cation hexaqua-aluminium (III)
$\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$	Fe^{3+}	SCN^-	1	cation thiocyanatofer (III)
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	Cu^{2+}	NH_3	4	cation tétramine-cuivre (II)
HgI_4^{2-}	Hg^{2+}	I^-	4	anion tétraiodomercurate (II)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Fe^{2+}	CN^-	6	anion hexacyanoferrate (II)
CuCl_4^{2-}	Cu^{2+}	Cl^-	4	anion tétrachlorocuprate (II)

3

MANIFESTATIONS DE LA COMPLEXATION

Certaines propriétés des cations métalliques se trouvent modifiées par la complexation :

3.1. Coloration

L'ion Cu^{2+} incolore à l'état anhydre, est bleu à l'état hydraté, dans l'ion complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, et bleu foncé dans le complexe tétramine-cuivre (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. De nombreux complexes sont ainsi fortement colorés, et cette propriété est utilisée en analyse.

3.2. Solubilité

Beaucoup d'ions complexes sont solubles dans l'eau; cette propriété est aussi utilisée largement en analyse.

3.3. Dissimulation de l'ion central

à ses réactifs précipitants habituels

a) Ajoutons quelques gouttes d'une solution d'hydroxyde de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (figure 3) :

- d'une part à une solution de sulfate de fer (II) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Nous observons un précipité vert d'hydroxyde de fer (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$;
- d'autre part à une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; le précipité vert n'apparaît pas.

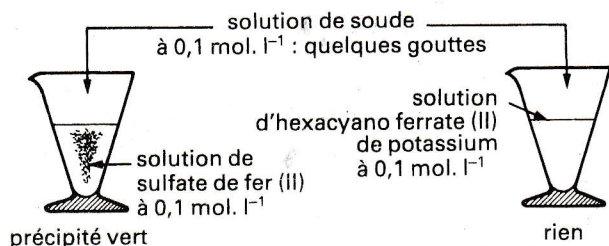


Figure 3. Dissimulation d'un ion central à son réactif.

On dit que, dans l'ion hexacyanoferrate (II), l'ion fer (II) est dissimulé à son réactif OH^- .

b) • Ajoutons une solution de chlorure de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ à une solution de nitrate d'argent de même

concentration; nous observons un précipité blanc de chlorure d'argent AgCl (figure 4).

- Il en est de même avec une solution de dicyanoargentate (I) de potassium, de même concentration.

- Par contre, si à cette dernière solution nous ajoutons une solution de chlorure de potassium à $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, il ne se produit rien.

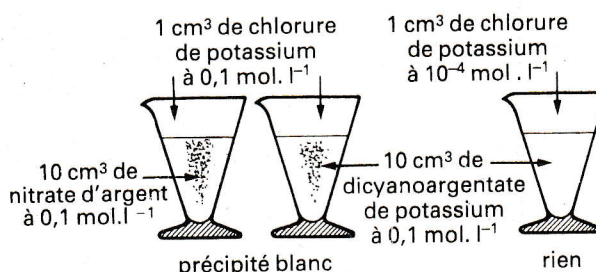


Figure 4. La dissimulation dépend des concentrations.

Nous constatons donc que la dissimulation d'un ion métallique à ses réactifs habituels n'est pas un phénomène général, et que, pour un complexe donné, elle dépend des concentrations des solutions en présence (cela peut s'expliquer par l'étude du produit de solubilité).

Remarque :

Le ligand peut lui aussi être dissimulé, ainsi l'ion cyanure CN^- est un poison violent, alors que l'ion hexacyanoferrate (II) n'est pas toxique; les effets toxiques de l'ion cyanure y sont donc dissimulés.

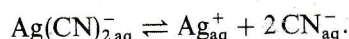
B – ÉTUDE QUANTITATIVE;

STABILITÉ DES COMPLEXES

1

CONSTANTE DE DISSOCIATION K_D D'UN COMPLEXE

Considérons l'expérience 3.3 b); la solution de dicyanoargentate (I) de potassium contient des ions Ag^+ libres puisqu'il se forme un précipité de chlorure d'argent. Ceci s'explique par le fait que les complexes sont partiellement dissociés et donnent lieu à un équilibre :



La constante de cet équilibre est appelée constante de dissociation K_D

$$K_D = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$$

Pour un complexe donné, elle ne dépend que de la température.

Remarquons que cette constante est aussi nommée : constante d'instabilité du complexe, et désignée par K_i .

2

SIGNIFICATION ET VALEUR DE LA CONSTANTE DE DISSOCIATION

2.1. Signification

Plus K_D est faible, moins le complexe est dissocié, donc plus il est stable. La quantité d'ions métalliques libres est faible et celui-ci aura donc plus tendance à être dissimulé à ses réactifs.

Les complexes

Au contraire, une valeur élevée de K_D indique que le complexe est fortement dissocié. La dissimulation de l'ion métallique à ses réactifs sera moins complète. Par raison de commodité, on pourra exprimer une constante de dissociation par son pK_D :

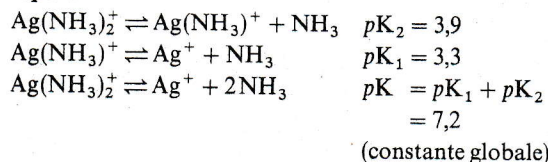
$$pK_D = -\log K_D.$$

2.2. Valeurs

Remarque :

Notons qu'il existe des complexes successifs : la complexation s'effectue en effet par étapes, et non par fixation directe de plusieurs ligands.

Exemple :



Dans le tableau de valeurs de pK_D , les constantes données sont les constantes globales.

3

CONSTANTE DE STABILITÉ (OU CONSTANTE DE FORMATION) K_f

L'équilibre de complexation peut être écrit dans le sens de la formation du complexe :



La constante de cet équilibre est appelée constante de formation K_f ou constante de stabilité du complexe. Elle s'écrit :

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+] \times [\text{CN}^-]^2}$$

La relation entre K_D et K_f est évidemment : $K_D = \frac{1}{K_f}$.

4

EXERCICES RÉCAPITULATIFS

4.1. Calcul d'une constante de dissociation

exercice 1

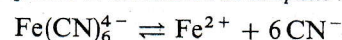
Dans une solution d'hexacyanoferrate (II) de potassium de concentration molaire

$$c = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1},$$

la concentration en ions CN^- libres est égale à $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Calculer la constante de dissociation K_D de l'ion complexe hexacyanoferrate (II).

solution

- Écrire l'équilibre de dissociation du complexe :



- Écrire la constante de dissociation du complexe :

$$K_D = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

- Évaluer les concentrations molaires des différents ions :

$$\begin{aligned} [\text{CN}^-] &= 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \\ [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{[\text{CN}^-]}{6}; \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{6,7 \cdot 10^{-6}}{6} \end{aligned}$$

Tenir compte des coefficients de l'équation chimique :

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^{4-} = 1 - [\text{Fe}^{2+}]$$

$[\text{Fe}^{2+}]$ est négligeable devant 1.

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]^{4-} = 1 - \frac{6,7 \cdot 10^{-6}}{6} = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

- Calculer K_D sans oublier l'exposant :

$$K_D = \frac{(6,7 \cdot 10^{-6}) \times (6,7 \cdot 10^{-6})^6}{6}$$

$$K_D = 10^{-37}.$$

4.2. Calcul des concentrations molaires des particules contenues dans une solution d'ion complexe

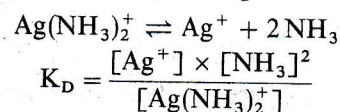
exercice 2

Déterminer les concentrations molaires de toutes les particules contenues dans un litre de solution de nitrate de diammine-argent (I) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. La constante de dissociation de l'ion $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ est $K_D = 6 \cdot 10^{-8}$.

solution

Première méthode :

- Écrire l'équilibre de dissociation, K_D :



- Choisir une inconnue (définie avec précision), exprimer l'état d'équilibre en fonction de cette inconnue.

Soit x la concentration molaire en ions Ag^+

Les complexes

libres; les concentrations initiales et à l'équilibre peuvent être résumées dans un tableau :

Concentrations molaires (mol.l ⁻¹)	Ag ⁺	NH ₃	Ag(NH ₃) ₂ ⁺
État initial	—	—	0,1
État d'équilibre	x	2x	0,1 - x

- Examiner si une approximation est possible. Si oui, elle devra être justifiée.

Hypothèse : Le complexe étant stable (K_D est petit), on peut considérer que la grande majorité des ions Ag^+ est sous forme de complexe. On peut donc négliger x devant 0,1.

- Exprimer K_D en fonction de x :

$$K_D = \frac{x(2x)^2}{0,1 - x}; \quad K_D = \frac{4x^3}{0,1} \approx 6 \cdot 10^{-8}$$

Attention : $(2x)^2 = 2^2 \times x^2$.

$$x = \left(\frac{K_D \times 0,1}{4} \right)^{\frac{1}{3}}; \quad x = \left(\frac{6 \times 10^{-8} \times 0,1}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$x = 1,14 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Remarque : ne pas faire d'approximation aurait nécessité la résolution d'une équation du 2^e degré.

Les concentrations des différentes particules à l'équilibre sont donc :

$$\begin{aligned} [Ag^+] &= 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; \\ [NH_3] &= 2,28 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}; \\ [NO_3^-] &= 0,1 \text{ mol.l}^{-1}; \\ [Ag(NH_3)_2^+] &= 0,1 - 1,14 \times 10^{-3} \approx 0,1 \text{ mol.l}^{-1} \end{aligned}$$

- Justifier l'approximation faite :

On pouvait donc bien négliger $1,14 \cdot 10^{-3}$ devant 0,1 et l'hypothèse est vérifiée.

Deuxième méthode :

- Après avoir écrit l'équilibre, faire le bilan des particules existant à l'équilibre, et recenser les inconnues :



Les particules présentes à l'équilibre sont : Ag^+ , NH_3 , $Ag(NH_3)_2^+$; nous avons donc trois inconnues : les concentrations molaires de ces trois types de particules.

- Écrire autant de relations qu'il y a d'inconnues :

Nous avons besoin de trois relations :

- Conservation de la matière en Ag :

$$0,1 = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] \quad (1)$$

- Conservation de la matière en NH₃ :

$$0,2 = [NH_3] + 2[Ag(NH_3)_2^+] \quad (2)$$

Faire attention aux coefficients de l'équation.

- Équilibre de dissociation K_D :

$$K_D = \frac{[Ag^+] \times [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \quad (3)$$

- Résoudre le système de n équations à n inconnues, après avoir éventuellement envisagé les approximations possibles.

La comparaison de (1) et (2) conduit à :

$$[NH_3] = 2[Ag^+]$$

(3) devient :

$$K_D = \frac{[Ag^+] \times (2[Ag^+])^2}{0,1 - [Ag^+]}$$

- Continuer comme dans la première méthode.

Si $[Ag^+]$ est négligeable devant 0,1 :

$$K_D = \frac{[Ag^+] \times (2[Ag^+])^2}{[Ag^+]}$$

Comparaison des deux méthodes :

- La première méthode a déjà été utilisée dans le chapitre sur les équilibres chimiques; elle nous paraît plus immédiate, et peut être utilisée dans les exercices simples.

- La deuxième méthode a déjà été utilisée dans les calculs de pH; elle est plus générale, mais elle est plus mathématique. Elle risque de masquer la réalité des phénomènes chimiques et nous la réserverons désormais aux exercices plus compliqués, faisant intervenir plusieurs équilibres.

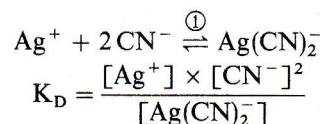
exercice 3

A un litre de solution de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, on ajoute deux moles de cyanure de potassium (sans variation de volume). Il se forme l'ion complexe dicyanoargentate (I). Calculer la concentration molaire en ions Ag^+ non complexés.

$$K_{D Ag(CN)_2^-} = 4 \cdot 10^{-19}$$

solution

C'est la première méthode qui est utilisée ici.



On peut s'exercer à refaire cet exercice avec la deuxième méthode.

- Soit x la concentration molaire en ions Ag^+ non complexés; exprimons les autres concentrations à l'équilibre en fonction de x , et résumons dans un tableau :

Concentrations molaires (mol.l ⁻¹)	Ag ⁺	CN ⁻	Ag(CN) ₂ ⁻
État initial	0,1	2	—
État d'équilibre	x	2 - 2(0,1 - x) = 1,8 + 2x	0,1 - x

Remarque qu'ici CN^- est en grand excès par rapport à Ag^+ ; l'équilibre de complexation est donc déplacé dans le sens I.

• *Hypothèse* : Le complexe étant très stable (K_D très petit), on peut négliger x devant 0,1, et à fortiori $2x$ devant 1,8.

• Expression de K_D en fonction de x :

$$K_D = \frac{x \times (1,8)^2}{0,1}; \quad x = \frac{4 \times 10^{-19} \times 0,1}{(1,8)^2}$$

$$[\text{Ag}^+] = x = 1,2 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Nous constatons que $1,2 \times 10^{-20}$ est négligeable devant 0,1; notre hypothèse est donc justifiée.
Ne pas oublier cette justification.

C – STRUCTURE DES COMPLEXES

1

GÉOMÉTRIE DES COMPLEXES

Nous n'aborderons pas ici l'étude de la nature des liaisons dans les complexes; disons seulement que la structure et la géométrie de beaucoup de complexes peut être interprétée par l'existence de liaisons de covalence entre l'ion métallique central, qui est accepteur de doublets, car disposant dans sa structure électronique d'orbitales vides accessibles et des ligands qui sont donneurs, car possédant des doublets libres.

Les ions centraux sont souvent ceux de métaux de transition, possédant des orbitales d accessibles.

Ainsi dans l'ion *diammine-argent (I)* : Nous savons que la molécule d'ammoniac possède un doublet libre sur l'azote; deux liaisons de covalence s'établissent entre deux molécules d'ammoniac donneurs de doublets, et l'ion argent, accepteur; le nombre de doublets de liaison portés par l'atome central est donc 2. Les règles de Gillespie permettent de prévoir une structure linéaire pour ce complexe.

La géométrie de quelques complexes est indiquée dans le tableau suivant : (rappelons que dans l'ion cyanure, le carbone porte un doublet libre).

Nom de l'ion complexe	Indice de coordination	Nombre de doublets de liaisons portés par l'atome central	Structure	Forme de l'édifice
Diammine-argent (I)	2	2	$[\text{H}_3\text{N}-\text{Ag}-\text{NH}_3]^+$	linéaire
Tétramine-cuivre (II)	4	4	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cu} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+}$	plan carré
Tétramine-zinc (II)	4	4	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Zn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{N} \quad \text{NH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3 \end{array} \right]^{2+}$	tétraédrique
Hexacyanoferrate (II)	6	6	$\left[\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Fe} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{CN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CN} \end{array} \right]^{4-}$	octaédrique

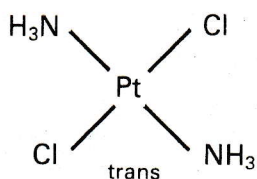
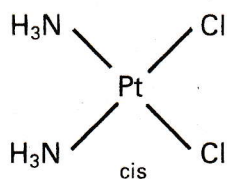
2

ISOMÉRIES DANS LES COMPLEXES

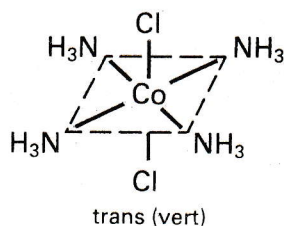
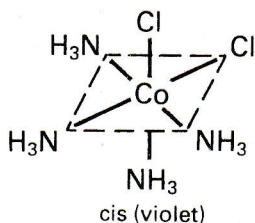
Il existe de nombreux cas d'isoméries; nous ne donnerons que quelques exemples simples.

2.1. Isométrie géométrique

- Exemple d'un *complexe plan carré* : $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$: dichlorodiammine-platine (II)



- Exemple d'un *complexe octaédrique* : $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ dichlorotétrammine-cobalt (II) :



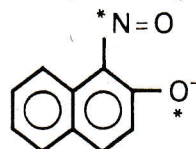
2.2. Isométrie optique

Ce type d'isométrie peut se produire pour les composés plan carrés, tétraédriques ou octaédriques.

3

CHÉLATES

Un ligand qui possède une seule position de coordination est dit *monodentate*. S'il a deux positions de coordination, il est dit : *bidentate*; plusieurs positions : *polydentate*. Exemple :



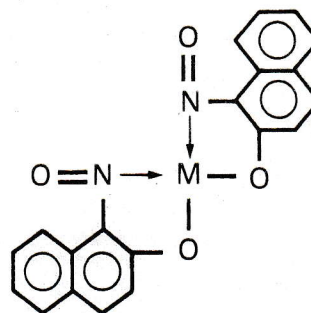
les astérisques indiquent les positions de coordination.

Si le complexe est bidentate ou polydentate, il est appelé *chélate* (χηλη' : pince de crabe).

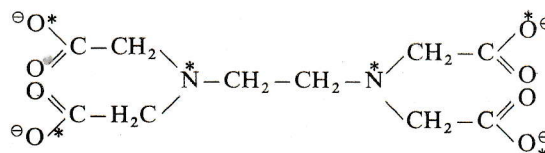
Dans un complexe chélaté, le métal forme donc avec le ligand un ou plusieurs cycles.

Donnons deux exemples :

- les ions métalliques M^{2+} (divalents) se complexent avec l' α -nitroso- β -naphthol, on obtient le complexe bidentate :



- l'ion Y_4^- (EDTA) représenté ci-dessous forme des chélates avec de nombreux cations, tels Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} ... Y_4^- :



Le complexe obtenu est *hexadentate*.

DOCUMENTAIRE

Détermination expérimentale de la constante de dissociation d'un complexe

1. Première méthode : potentiométrie

On se propose de déterminer la constante de dissociation du complexe dicyanoargentate I :



On prépare une série de solutions de concentration molaire totale c en nitrate d'argent, renfermant un excès variable de cyanure de potassium, de concentration molaire x .

On réalise une pile dont le compartiment 1 renferme la solution, et le compartiment 2 une solution de nitrate d'argent de concentration molaire c .

Les potentiels rédox des deux compartiments ont pour valeur :

$$E_1 = E_0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_1$$

$$E_2 = E_0 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_2$$

On mesure la différence de potentiel entre les deux compartiments :

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_2}{[\text{Ag}^+]_1} \\ &= 0,06 \log c - 0,06 \log [\text{Ag}^+]_1 \end{aligned}$$

On en déduit :

$$p\text{Ag} = -\log [\text{Ag}^+]_1$$

Comme CN^- est mis en excès, on peut admettre

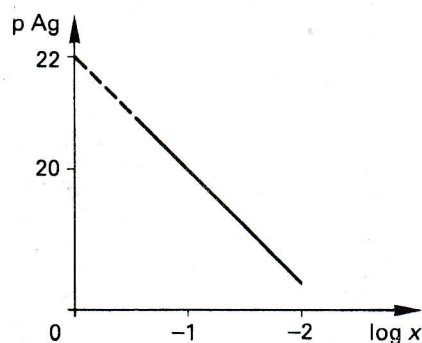
$$[\text{CN}^-] \approx x; \text{ d'où } K_D = \frac{[\text{Ag}^+] \times [\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}$$

$$K_D = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot x^2}{c}, \text{ d'où } [\text{Ag}^+] = c \times K_D \times \frac{1}{x^2}$$

$$\log [\text{Ag}^+] = \log c + \log K_D - 2 \log x$$

$$p\text{Ag} = -\log c - \log K_D + 2 \log x$$

Si l'on représente sur un graphique $p\text{Ag}$ en fonction de $\log x$, pour les différentes solutions, on obtient une droite de pente 2 et d'ordonnée à l'origine : $-\log c - \log K_D$.



Connaissant c , on détermine pK_D .

Si $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, on déduit :

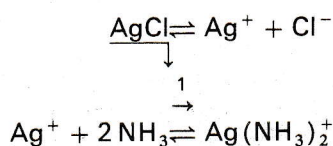
$$pK_D = 20 \text{ et } K_D = 10^{-20}$$

2. Deuxième méthode : mesure de solubilité

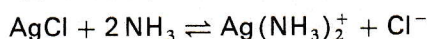
Prenons l'exemple de la solubilité du chlorure d'argent dans l'ammoniac :

Le chlorure d'argent, très peu soluble dans l'eau, se dissout facilement dans une solution d'ammoniac, par formation du complexe diammine-argent I :

Les complexes



Le bilan de la dissolution est :



On déterminera expérimentalement la solubilité du chlorure d'argent, soit $s \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, dans une solution d'ammoniac de concentration c , l'ammoniac étant en excès; la conservation de la matière vis-à-vis de NH_3 donne :

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

L'ammoniac étant en excès, on peut admettre : $c \approx [\text{NH}_3]$ d'où

$$K_D = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}; \quad K_D = \frac{[\text{Ag}^+] \times c^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

or, la conservation de la matière vis-à-vis de Ag^+ permet d'écrire :

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

Le complexe étant stable, on peut admettre : $s \approx [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ d'où

$$K_D = \frac{[\text{Ag}^+] \times c^2}{s};$$

or

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

d'où

$$K_D = \frac{K_s}{s} \times \frac{c^2}{s}; \quad \frac{s}{c} = \sqrt{\frac{K_s}{K_D}}$$

Or $\frac{s}{c}$ est connu expérimentalement; on trouve 0,05.

On peut donc calculer K_D :

$$K_D = \frac{10^{-10}}{(0,05)^2}; \quad \text{d'où} \quad K_D = 4 \times 10^{-8}$$

exercices

1. Dans une solution de chlorure de zinc à $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, on ajoute de l'ammoniac à raison de $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (sans variation de volume de la solution). Dans ces conditions, il se forme le complexe tétrammine-zinc (II). A l'équilibre

$$[\text{Zn}^{2+}] = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Calculer K_D du complexe (on néglige l'action de l'ammoniac sur l'eau).

2. Une solution contient par litre 0,1 mole de nitrate d'argent et une mole d'ammoniac. Calculer la concentration molaire de chacune des espèces chimiques à l'équilibre (on ne tiendra pas compte de l'action de l'eau sur l'ammoniac).

$$K_{i(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)} = 6 \cdot 10^{-8}$$

3. Calculer la concentration molaire en ion Hg^{2+} et en ion CN^- dans une solution 0,1 molaire en $[\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}]$.

$$K_{i(\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-})} = 4 \cdot 10^{-42}$$

4. Quelle est la concentration molaire en ions CN^- dans une solution 0,1 mol/l de :

- dicyanoargentate de potassium; $\log K_F = 20$;
- hexacyanoferrate (II) de potassium; $\log K_F = 37$.

5. Calculer $[\text{Cu}^{2+}]$ libres dans une solution contenant $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ de sulfate cuivrique et une mole d'ammoniac par litre?

$$K_{D(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^+)} = 2 \cdot 10^{-13}$$

6. On mélange 200 cm^3 de solution de nitrate d'argent à 10^{-2} mol/l à 800 cm^3 de solution d'ammoniac à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Calculer $[\text{Ag}^+]$ à l'équilibre.

$$K_{D(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)} = 10^{-7,2}$$

On néglige l'action de l'ammoniac sur l'eau.

7. Une solution acide de chlorure de nickel $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ renferme 10^{-1} mole de thiocyanate de potassium. Quelle est la concentration molaire des différentes particules? Ni^{2+} et SCN^- donnent un complexe $[\text{Ni}(\text{SCN})^+]$ dont la constante de stabilité est $10^{1,2}$.

8. On mélange 1 l d'une solution 0,010 mol/l en cyanure de sodium à 1 l d'une solution 0,500 mol/l en sulfate ferreux. Quelle sera la concentration molaire en ions CN^- dans le mélange?

$$K_{D(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})} = 10^{-37}$$

9. On dissout 10 g de thiocyanate d'ammonium dans 800 cm^3 d'une solution ferrique (F). Quelle est la concentration molaire minimale en Fe^{3+} de (F) pour

Les complexes

que la présence de ces ions Fe^{3+} soit révélée? (La couleur du complexe $[\text{FeSCN}^{2+}]$ est perceptible dès que sa concentration molaire atteint 10^{-5} mol/l .)

$$K_{\text{D}}[\text{Fe}(\text{SCN})_2^{2+}] = 7,9 \cdot 10^{-3}.$$

10. Calculer $[\text{Ba}^{2+}]$ à l'équilibre dans les trois mélanges suivants :

- le premier mélange est 10^{-2} mol/l en Ba^{2+} et 10^{-2} mol/l en Y^{4-}
- le deuxième mélange est 10^{-2} mol/l en Ba^{2+} et 10^{-1} mol/l en Y^{4-}
- le troisième mélange est 10^{-3} mol/l en Ba^{2+} et 10^{-2} mol/l en Y^{4-}

$$pK_{\text{D}}(\text{BaY}^{2-}) = 7,8; \quad \text{Ba}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{BaY}^{2-}.$$

11. Un mélange est $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ en Fe^{3+} et $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ en SCN^- . Lorsque l'équilibre est établi, calculer $[\text{Fe}^{3+}]$.

Même question si on dilue la solution dans le rapport de 1 à 10. Comparer le résultat à celui de l'exercice 10 b) et c). $K_{\text{D}} = 7,9 \cdot 10^{-3}$.

12. Une lame de zinc plongeant dans une solution d'ions Zn^{2+} a un potentiel $E = -0,82 \text{ V}$.

1° Calculer $[\text{Zn}^{2+}]$.

2° On ajoute à la solution de l'ammoniac à raison de 1 mol/l. Le potentiel devient $E' = -1,12 \text{ V}$. En déduire la valeur de la constante de stabilité du complexe tétrammine-zinc (II).

$$E_{0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})} = -0,76 \text{ V}.$$

13. Pour déterminer la constante de formation de l'ion complexe dicyanoargentate (I) $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, on réalise les deux demi-piles suivantes :

- demi-pile (1) : 100 cm^3 d'une solution $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$ de nitrate d'argent dans l'eau pure, dans laquelle trempe une électrode en argent pur;
- demi-pile (2) : 100 cm^3 d'une solution $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ de nitrate d'argent dans l'eau pure à laquelle on a ajouté 260 mg de cyanure de potassium cristallisé. La solution reste homogène, il n'y a pas eu de variation notable du volume de solution lors de l'addition du solide. On trempe dans la solution finale une électrode en argent pur.

On relie les deux demi-piles à l'aide d'un pont ionique et on mesure la f.é.m. de la pile obtenue avec un voltmètre électronique de grande impédance : on trouve 1,08 volt.

1° Préciser la polarité des deux électrodes sur un schéma très simple. Justifier qualitativement la réponse donnée.

2° Calculer $[\text{Ag}^+]$ dans la solution de la demi-pile (2), après addition du cyanure de potassium.

3° Calculer la constante de stabilité de l'ion dicyanoargentate (I) à la température de l'expérience.

N.B. Dans ce calcul, on ne tiendra pas compte de la basicité de l'ion cyanure, ni de la formation d'autres complexes cyanés.

$$K = 39,0; \quad C = 12,0; \quad N = 14,0$$

$$\frac{RT}{F} \ln x = 0,059 \log x$$

Dosage par complexation

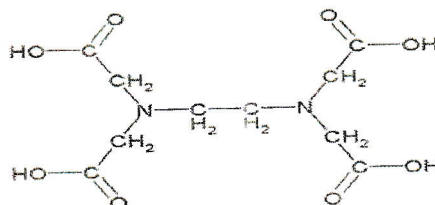
Dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par l'E.D.T.A.

Introduction

La dureté d'une eau est liée aux concentrations molaires des ions Ca^{2+} et / ou Mg^{2+} presque toujours présents dans une eau naturelle ou minérale. Elle s'exprime en degrés hydrotimétriques ($^{\circ}\text{TH}$) dont la définition est : **1 $^{\circ}\text{TH}$ correspond à 0,1 mmol/L d'ions Ca^{2+} et / ou Mg^{2+}**

Classement des eaux naturelles : de 0 à 5 $^{\circ}\text{TH}$ très douces, de 5 à 15 $^{\circ}\text{TH}$ douces, de 15 à 25 $^{\circ}\text{TH}$ demi-dures, > 25 $^{\circ}\text{TH}$ dures.

Ces concentrations se déterminent par dosage avec l'éthylène diammine tétraacétique (E.D.T.A.) dont la formule est :



Matériel : bechers, burette, éprouvette graduée de 10 mL, pipette jaugée de 20 mL, agitateur

Solutions et réactifs : Le noir d'ériochrome T (N.E.T.), Tampon 10, eau minérale, eau du robinet, solution d'éthylène diammine tétraacétique (E.D.T.A.) disodique à 0,01 mol/L.

Principe du dosage

En milieu assez basique (pH = 10), l'E.D.T.A., que l'on notera YH_4 , réagit selon l'équation :

$\text{YH}_4 + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons 4 \text{H}_2\text{O} + \text{Y}^{4-}$; l'ion Y^{4-} est **incolore**. En présence de Ca^{2+} ou Mg^{2+} (X^{2+}), on obtient les complexes $[\text{CaY}]^{2-}$ ou $[\text{MgY}]^{2-}$ ($[\text{XY}]^{2-}$) très stables et **incolores**, selon l'équation : $\text{X}^{2+} + \text{Y}^{4-} = [\text{XY}]^{2-}$, l'ion $[\text{XY}]^{2-}$ est **incolore**. D'autre part le N.E.T. est **bleu** à pH = 10 ; on le notera In^{3-} . En présence d'ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} il forme un autre complexe **rose** $[\text{CaIn}]^-$ ou $[\text{MgIn}]^-$ ($[\text{XIn}]^-$) moins stable que les précédents, selon l'équation : $\text{X}^{2+} + \text{In}^{3-} = [\text{XIn}]^-$

bleu rose

Utilisation du NET comme indicateur de fin de réaction

Par conséquent, à pH = 10, dans un mélange composé de très peu de N.E.T. + Ca^{2+} et / ou Mg^{2+} , il se forme un complexe $[\text{XIn}]^-$ **rose**, on ajoute de l'E.D.T.A. qui forme un complexe plus stable et **incolore** $[\text{XY}]^{2-}$ avec X^{2+} . A l'équivalence, X^{2+} a disparu, alors l'E.D.T.A. détruit le complexe $[\text{XIn}]^-$ **rose** peu stable, ce qui régénère In^{3-} qui est **bleu**.

Manipulation

Dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau minérale

Dans la burette : solution d'E.D.T.A. de concentration $C = 0,01 \text{ mol/L}$

Dans le becher : 40 mL d'eau + environ 5 mL de solution tampon pH = 10 + une pointe de spatule de N.E.T.

- Dosage approximatif : verser l'E.D.T.A. ml par mL jusqu'au virage de l'indicateur. Attendre quelques secondes entre chaque ajout, noter le volume versé (V).
- Dosage précis : recommencer le dosage en versant directement les V mL d'E.D.T.A. dans l'eau minérale, puis verser goutte à goutte jusqu'à obtention de la coloration bleue persistante. Une goutte supplémentaire ne doit pas faire varier la couleur, noter le volume versé.

Calculez le $^{\circ}\text{TH}$. Conclure ?

Dosage des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} dans l'eau du robinet :

Refaire la même chose qu'avec l'eau minérale

Calculez le $^{\circ}\text{TH}$. Conclure ?

T D N = 5 de chimie analytique
(Partie : chimie des solutions)
promotion : L₂ SA

d'oxydo-réduction :

EXO 1 :

a) Equilibrer l'équation de la réaction suivante en milieu Acide :



b) Equilibrer l'équation de la réaction suivante en milieu Basique :

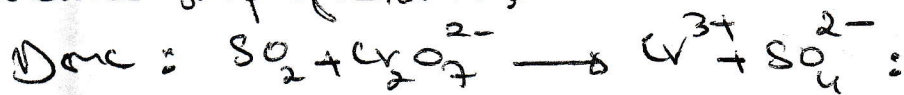


Solution de l'EXO 1 :

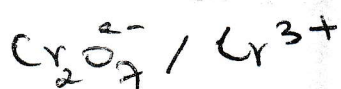
a) pour Equilibrer une réaction d'oxydo-réduction on doit suivre les étapes suivantes :

1. Identifier les 2 couple redox :

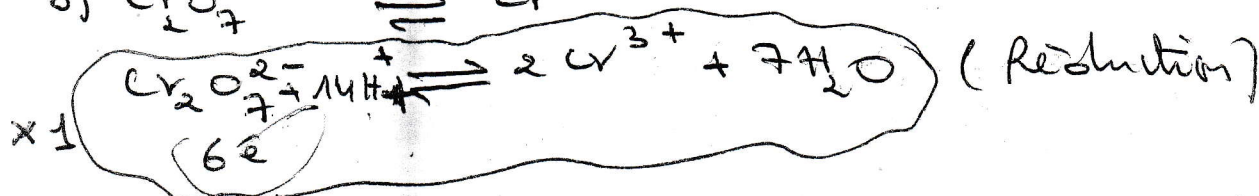
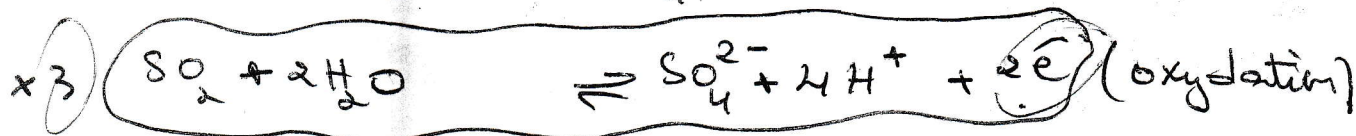
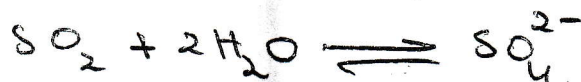
2. Equilibre séparément les 2 demi-équations (oxydation, réduction).
3. Equilibre les atomes autres que l'O₂ et l'H₂.
4. Equilibre les atomes d'O₂ (conservation des atomes d'O₂) qui sont apportés par l'H₂O.
5. Conservation des atomes d'H₂ qui sont apportés par les protons H⁺.
6. Conservation des charges électriques par l'électrons.
7. Affecter les 2 demi-équations par des coefficients de sorte que le même nombre d'e⁻ libérés lors d'une réaction - l'oxydation soit le même captés lors de la réaction de réduction.
8. Faire l'addition des deux demi-équations et faire si besoin une simplification.



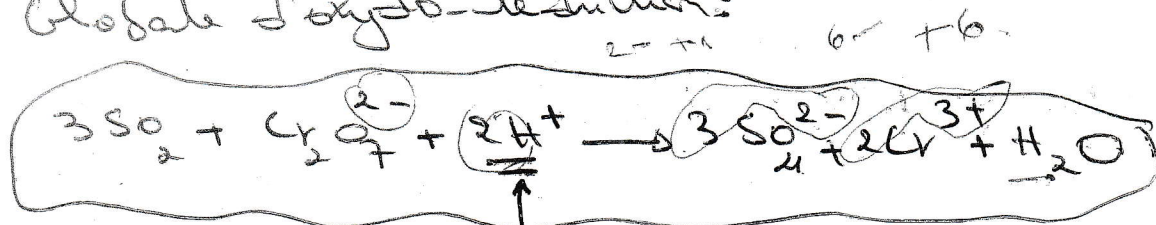
1/ Identification des 2 couples redox.



2). Equilibre séparément les 2 demi-réactions:



d'addition de 2 demi équation pour obtenir la réaction globale d'oxydo-réduction:



13 molécules
d'~~oxygène~~
2 molécules
d'~~hydrogène~~

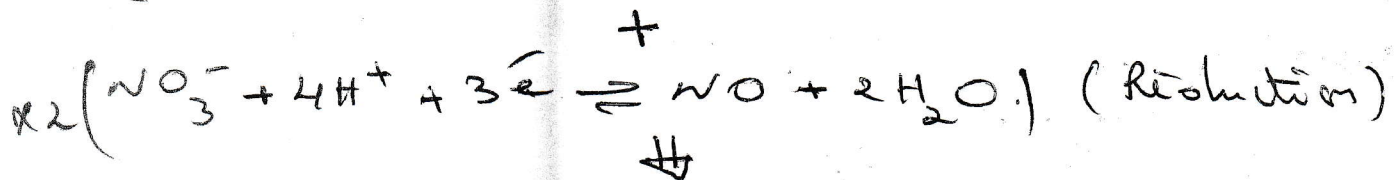
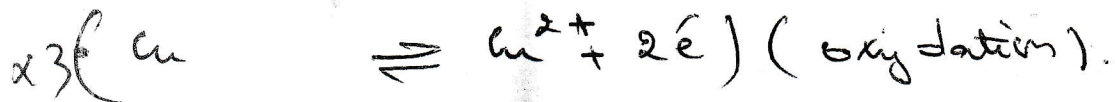
La réaction est équilibrée en milieu acide.
(présence de protons H^+).

21- Équilibrage de la réaction en milieu basique:



Cu^{2+}/Cu

NO_3^-/NO



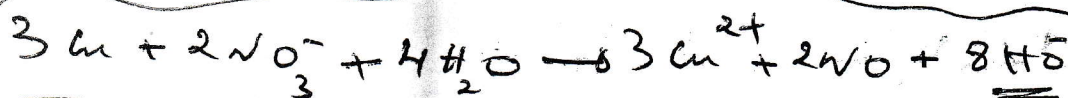
pour passer au milieu

basique:

on ajoute pour les 2 côtés de la réaction des ions HO^-
de sorte que les protons H^+ seront neutralisés:



→ simplifications



La réaction est équilibrée en milieu basique et présence de HO^-

(3)

Exo 2

La pile: $\ominus \text{Pt} / \text{H}^+, \text{H}_2 / \text{Pt}^{2+}, \text{Pt} / \text{Pt}^{2+} \ominus$

Dans laquelle la concentration molaires sont égales à 1 mol/L et la pression d'hydrogène à 1,013 bar a une Pile Electromotrice (FEM) de 1,51V.

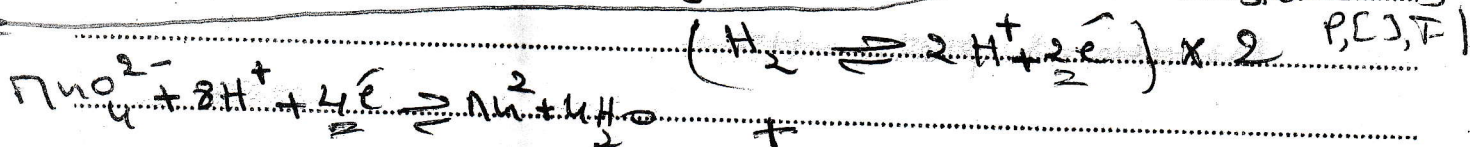
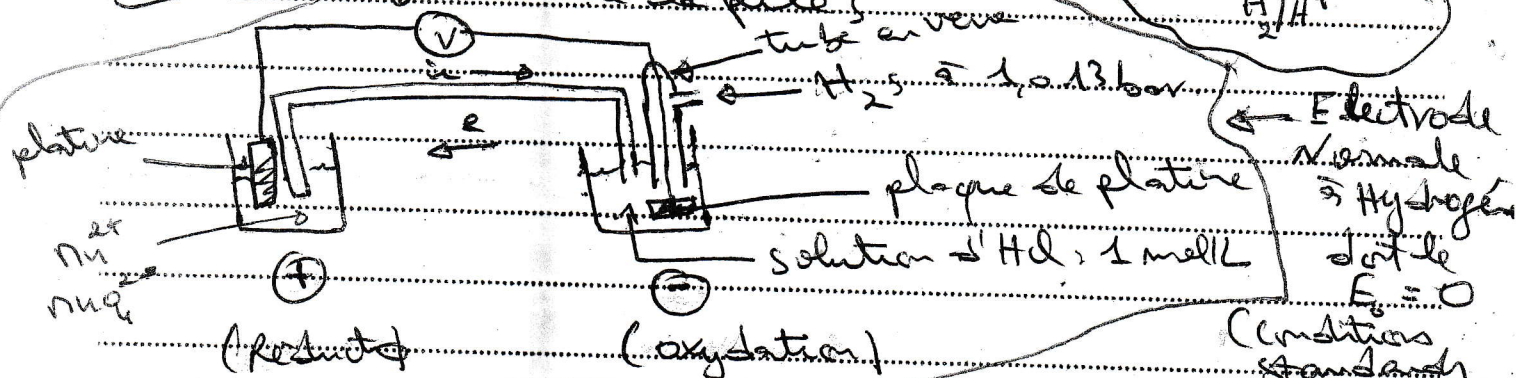
~~Donc~~

- 1) - Faire le schéma de cette pile. Y indiquer le sens de circulation du courant, le sens de circulation de l'électron.
- 2) - Ecrire les réactions qui se produisent aux électrodes ainsi que la réaction globale.
- 3) - Déterminer le potentiel redox normal E_0 du couple $\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$.

Solution

schéma de la pile

Le $E_0 = 0$
 H_2 / H^+



La réaction globale:



Calcul de E_0 de $\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$

$$E_{\text{FEM}} = E^{\ominus} - E^{\oplus} = 1,51 \text{ V} \Rightarrow E_0 = 1,51 - 0 = 1,51 \text{ V}$$