

## COMPLEXES - corrigé des exercices

### A. EXERCICES DE BASE

#### I. Diagrammes logarithmiques des concentrations

1. • En milieu basique, l'EDTA reste sous la forme basique  $Y^{4-}$  ; il n'y a alors aucun effet acido-basique si on néglige de plus les complexes avec  $OH^-$ .

• Le sodium est un métal très peu électronégatif, formant donc très difficilement des complexes. On peut considérer  $Na_2\{BaY\}$  comme un électrolyte fort, totalement dissocié en solution. Les ions  $Na^+$  sont ensuite spectateurs et on obtient une solution de  $\{BaY\}^{2-}$  à la concentration C.

• Si on raisonne sur le transfert de ligand, les donneurs introduits sont  $\{BaY\}^{2-}$  et  $H_2O$  (se comportant comme tout ligand qui proviendrait de la dissolution d'un électrolyte fort), mais il n'y a aucun accepteur (aucune information n'est fournie pour envisager d'éventuels complexes doubles).

• Si on raisonne sur le transfert de métal, le seul donneur introduit est  $\{BaY\}^{2-}$  et le seul accepteur est  $H_2O$ . La réaction prépondérante peut donc s'écrire :  $\{BaY\}^{2-} + H_2O \rightleftharpoons \{Ba(H_2O)\}^{2+} + Y^{4-}$  ; toutefois, dans l'eau, il existe en permanence des ligands  $H_2O$  sur les espèces en solution et on convient de simplifier les notations. La réaction prépondérante s'écrit alors simplement :  $\{BaY\}^{2-} \rightleftharpoons Ba^{2+} + Y^{4-}$ .

• Le complexe  $\{BaY\}^{2-}$  est assez stable pour que sa dissociation ne soit que très partielle ( $K_d \ll 1$ ) ; le transfert de ligand correspond à :  $[Ba^{2+}] = [Y^{4-}] = x$  (avancement volumique de la réaction).

• L'équilibre de dissociation correspond alors à :  $K_d = \frac{[Ba^{2+}][Y^{4-}]}{[\{BaY\}^{2-}]} \quad \text{avec} \quad [\{BaY\}^{2-}] \approx C, \quad \text{donc} :$

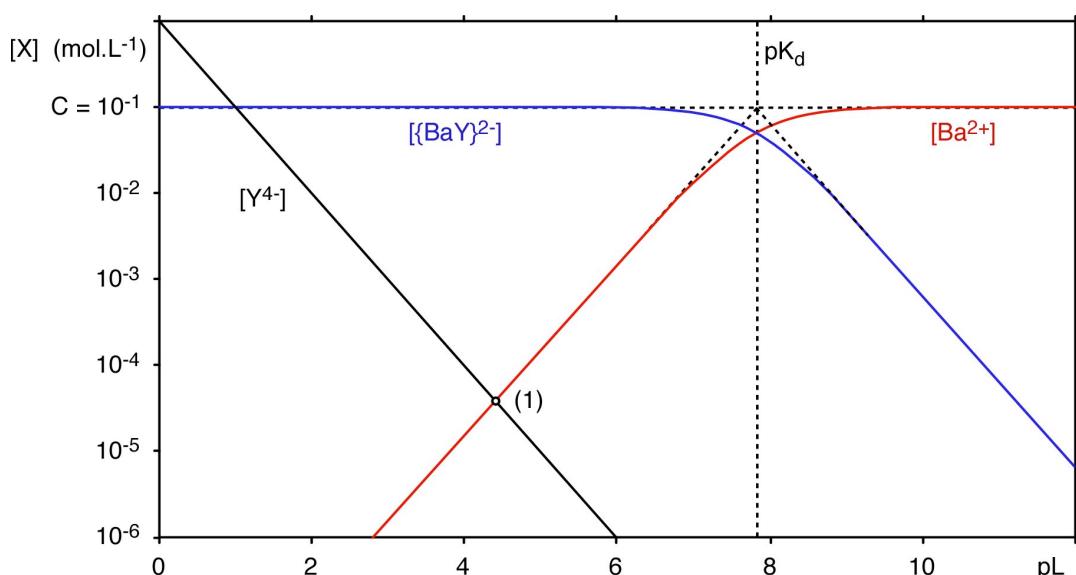
$$K_d \approx \frac{x^2}{C} ; \quad [L] = x = \sqrt{K_d C} ; \quad pL = \frac{1}{2}(pK_d + pC) = 4,4.$$

2.a. • La relation :  $pL = pK_d + \log\left(\frac{[Ba^{2+}]}{[\{BaY\}^{2-}]}\right)$  montre que  $\{BaY\}^{2-}$  est prédominant pour  $pL < pK_d$ , avec  $[\{BaY\}^{2-}] \approx C$  et  $[Ba^{2+}] \approx \frac{K_d C}{[Y^{4-}]}$ . De façon analogue,  $Ba^{2+}$  prédomine pour  $pL > pK_d$ , avec  $[Ba^{2+}] \approx C$  et

$$[\{BaY\}^{2-}] \approx \frac{C[Y^{4-}]}{K_d}.$$

• On peut résumer par un diagramme logarithmique des concentrations :

$$\log([\{BaY\}^{2-}]) \approx -pC \quad \text{ou} \quad \approx (pK_d - pC) - pL \quad \text{et} \quad \log([Ba^{2+}]) = pL - (pK_d + pC) \quad \text{ou} \quad \approx -pC :$$



2.b. • D'après le transfert de ligand, l'équilibre de dissociation correspond à  $pL = pBa = \frac{1}{2}(pK_d + pC) = 4,4$  c'est-à-dire au point (1) sur le diagramme de la question (2.a).

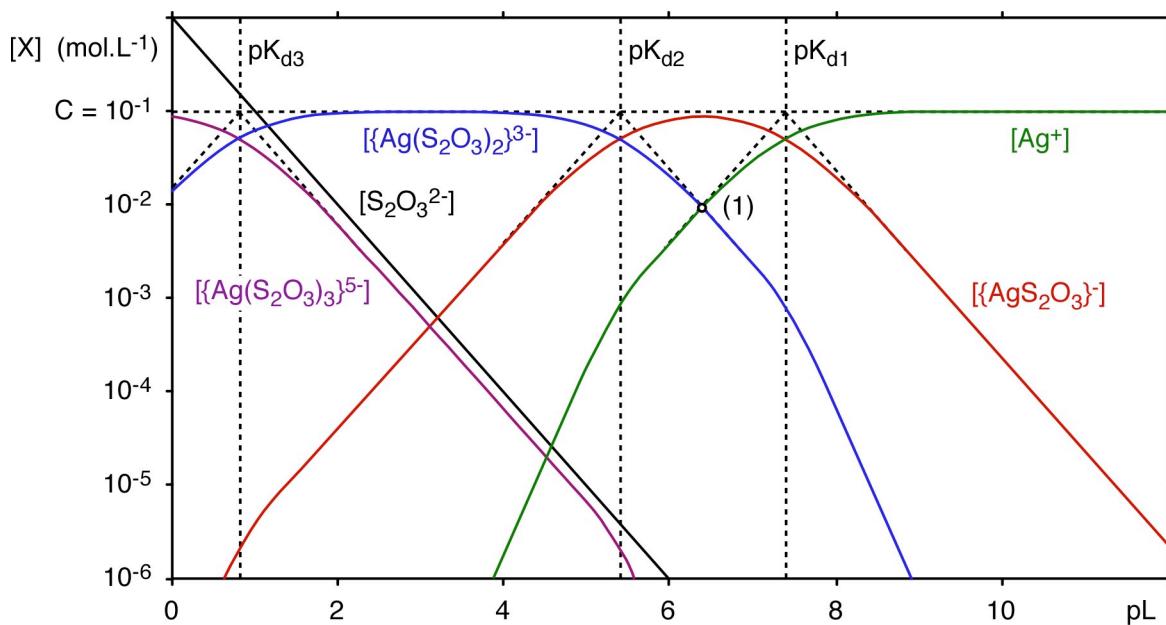
## II. Diagrammes logarithmiques des concentrations

1. • La relation :  $pL = pK_d + \log\left(\frac{[M]}{[ML]}\right)$  montre que le complexe ML est prédominant pour  $pL < pK_{d1}$  ; de même, le métal M prédomine pour  $pL > pK_{d1}$ .

• Les trois  $pK_d$  étant différents d'au moins deux unités, et classés dans l'ordre "normal" des dissociations, on peut raisonner d'une façon analogue pour chacune des dissociations indépendamment.

• On peut résumer les résultats par un diagramme logarithmique des concentrations :

- ◊  $\log([\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3\}^{5-}]) \approx -pC$  ou  $\approx (pK_{d3} - pC) - pL$  ou  $\approx (pK_{d2} + pK_{d3} - pC) - 2pL$   
ou  $\approx (pK_{d1} + pK_{d2} + pK_{d3} - pC) - 3pL$  (très négligeable, non visible sur le graphique) ;
- ◊  $\log([\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}]) = pL - (pK_{d3} + pC)$  ou  $\approx -pC$  ou  $\approx (pK_{d2} - pC) - pL$   
ou  $\approx (pK_{d2} + pK_{d3} - pC) - 2pL$  ;
- ◊  $\log([\{\text{AgS}_2\text{O}_3\}^-]) = 2pL - (pK_{d2} + pK_{d3} + pC)$  ou  $pL - (pK_{d2} + pC)$  ou  $\approx -pC$   
ou  $\approx (pK_{d1} - pC) - pL$  ;
- ◊  $\log([\text{Ag}^+]) = 3pL - (pK_{d1} + pK_{d2} + pK_{d3} + pC)$  (très négligeable, non visible sur le graphique)  
ou  $pL - (pK_{d1} + pK_{d2} + pC)$  ou  $pL - (pK_{d1} + pC)$  ou  $\approx -pC$  :



2.a. • Le sodium est un métal très peu électronégatif, formant donc très difficilement des complexes. On peut considérer  $\text{Na}\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}$  comme un électrolyte fort, totalement dissocié en solution. Les ions  $\text{Na}^+$  sont ensuite spectateurs et on obtient une solution de  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-$  à la concentration C.

• Si on raisonne sur le transfert de ligand, les donneurs introduits sont  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (se comportant comme tout ligand qui proviendrait de la dissolution d'un électrolyte fort) et le seul accepteur est  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-$  (qui peut donner un complexe double).

• La réaction avec le donneur  $\text{H}_2\text{O}$  peut s'écrire :  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \{\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})\}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ; toutefois, dans l'eau, il existe en permanence des ligands  $\text{H}_2\text{O}$  et on convient généralement de simplifier les notations. Cette réaction s'écrit alors :  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ( $K_{d1} = 10^{-7,4}$ ).

• La réaction avec le donneur  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-$  peut s'écrire :  $2 \{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + \{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}$  ( $K = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 10^{-2}$ ) ; cette réaction est prépondérante et il n'y en a pas d'autre ensuite puisqu'elle donne un équilibre. Le transfert de ligand correspond donc à :  $[\text{Ag}^+] = [\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}] = x$  (avancement volumique de la réaction).

• L'équilibre de dissociation correspond alors à :  $K = \frac{[\text{Ag}^+][\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}]}{[\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-]^2}$ , donc :  $K \approx \frac{x^2}{(C-x)^2}$  ;

on peut en déduire  $x = \frac{C\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$  mais on obtient directement, conformément au point (1) sur le diagramme de la question (1) :  $pL = pK_{d1} + \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{[\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-]}\right) = pK_{d1} + \log(K) = \frac{1}{2}(pK_{d1} + pK_{d2}) = 6,4$ .

2.b. • La structure de la formule brute  $\text{Ag}_2\text{F}\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}$  indiquée suggère qu'on considère négligeable l'effet de ligand de l'ion fluorure (sinon le F serait inclus dans des accolades) : on raisonne avec une solution d'électrolyte fort se dissociant totalement en  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{F}^-$  (logiquement spectateurs) et  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-$ .

• Si on raisonne sur le transfert de ligand, les donneurs introduits sont  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (se comportant comme tout ligand qui proviendrait de la dissolution d'un électrolyte fort) et les accepteurs sont  $\text{Ag}^+$  et  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-$ .

- Par analogie au cas précédent, on peut conclure que le donneur le plus fort est  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-$ .
- Par comparaison des  $pK_d$ , on peut conclure que l'accepteur le plus fort est  $\text{Ag}^+$  ( $pK_{d1} > pK_{d2}$ ).
- La réaction prépondérante est donc :  $\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-$  ( $K = 1$ ) ; il n'y en a pas d'autre ensuite puisqu'elle donne un équilibre.

• Cette réaction n'est pas très limitée, mais elle est sans effet sur les concentrations ; l'équilibre correspond donc à :  $[\text{Ag}^+] \approx 2C$  ;  $[\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-] \approx C$  ;  $pL = pK_{d1} + \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{[\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)\}^-]}\right) \approx 7,7$ .

◊ remarque : on peut vérifier la cohérence des hypothèses :

$$[\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\}^{3-}] \approx \frac{C \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{K_{d2}} \approx C \cdot 10^{pK_{d2} - pL} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \ll C$$

$$[\{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3\}^{5-}] \approx \frac{C \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{K_{d2} K_{d3}} \approx C \cdot 10^{pK_{d2} + pK_{d3} - 2pL} \approx 6 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \ll C$$

### III. Complexation préférentielle

1.a. • L'énoncé ne donnant aucune indication sur d'éventuels complexes de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  avec les ligands  $\text{Cl}^-$ , on suppose qu'ils sont négligeables : l'électrolyte fort  $\text{FeCl}_3$  est entièrement dissocié.

• Dans l'eau, la présence de ligands  $\text{HO}^-$  (provenant par exemple de l'autoprotolyse) conduit à la formation de complexes : c'est le complexe triple (neutre) qui précipite et conduit à la formation de la rouille. En présence de peu d'ions hydroxyde, on peut considérer que la formation d'un peu de complexe simple (voire double) donne une légère coloration orangée.

◊ remarque : dans la suite, on est amené à considérer que ces complexes ont un effet négligeable sur le raisonnement, puisque l'énoncé ne donne aucune indication sur les constantes de dissociation.

1.b. • L'énoncé ne donnant aucune indication sur d'éventuels complexes de l'ion  $\text{K}^+$  avec les ligands  $\text{SCN}^-$ , on suppose qu'ils sont négligeables : l'électrolyte fort  $\text{KSCN}$  est entièrement dissocié.

◊ remarque : c'est le cas général pour les composés ioniques des métaux Na et K.

• On a mis en solution :  $n_1(\text{Fe}^{3+}) = C_1 V_1 = 0,30 \text{ mmol}$  ;  $n_2(\text{SCN}^-) = C_2 V_2 = 0,04 \text{ mmol}$  ; les autres ions sont supposés spectateurs. La réaction prépondérante est donc forcément la formation du complexe :  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow \{\text{FeSCN}\}^{2+}$  (donnant la couleur rouge vif ; cela peut être utilisé comme indicateur de la présence de  $\text{Fe}^{3+}$ ).

- La constante d'équilibre est  $K = \frac{1}{K_d} = 10^3 \gg 1$  donc on peut considérer que la réaction est totale.
  - Il reste ainsi :  $n'_1(Fe^{3+}) = C_1 V_1 - C_2 V_2 = 0,26 \text{ mmol}$  ;  $n'_2(SCN^-) \approx 0$  (en première approximation) ;  $n'_3(FeSCN)^{2+} = C_2 V_2 = 0,04 \text{ mmol}$ .
    - Puisque la réaction est supposée totale, il faut chercher la seconde réaction prépondérante.
    - En raisonnant selon le transfert de métal, il n'y a pas de réaction :
      - ◊ il y a deux donneurs :  $Fe^{3+}$  ("donneur fort" ; venant de  $FeCl_3$ ) et  $\{FeSCN\}^{2+}$  (donneur faible) ;
      - ◊ il n'y a pas d'accepteur.
    - En raisonnant selon le transfert de ligand :
      - ◊ il y a un seul donneur (on considère qu'il n'y a plus de  $SCN^-$ ) :  $\{FeSCN\}^{2+}$  (donneur faible) ;
      - ◊ il y a un seul accepteur (on considère qu'il n'y a pas de complexe double) :  $Fe^{3+}$  ;
      - ◊ la seconde réaction est donc sans effet :  $\{FeSCN\}^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + \{FeSCN\}^{2+}$ .
    - Les concentrations n'évoluent donc plus :
- $$[Fe^{3+}] = \frac{n'_1}{V_1 + V_2} = 8,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; [\{FeSCN\}^{2+}] = \frac{n'_3}{V_1 + V_2} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ;$$
- $$[SCN^-] \approx 0 \text{ en première approximation} ; pL = pK_d + \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[\{FeSCN\}^{2+}]} \right) = 3,81 ;$$
- $$[SCN^-] = 10^{-pL} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ en seconde approximation (effectivement négligeable).}$$

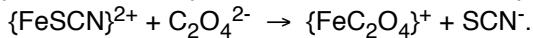
2.a. • L'énoncé ne donnant aucune indication sur d'éventuels complexes de l'ion  $K^+$  avec les ligands  $C_2O_4^{2-}$ , on suppose qu'ils sont négligeables : l'électrolyte fort  $K_2C_2O_4$  est entièrement dissocié.

- En raisonnant selon le transfert de métal :
    - ◊ il y a deux donneurs :  $Fe^{3+}$  ("donneur fort" ; venant de  $FeCl_3$ ) et  $\{FeSCN\}^{2+}$  (donneur faible) ;
    - ◊ il y a un seul accepteur :  $C_2O_4^{2-}$ .
  - La conclusion est la même en raisonnant selon le transfert de ligand :
    - ◊ il y a deux donneurs :  $C_2O_4^{2-}$  ("fort" ; venant de  $K_2C_2O_4$ ) et  $\{FeSCN\}^{2+}$  (faible) ;
    - ◊ il y a un seul accepteur :  $Fe^{3+}$  ;
    - ◊ la réaction prépondérante est donc :  $Fe^{3+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow \{FeC_2O_4\}^+$ .
  - La constante d'équilibre est  $K' = \frac{1}{K'_d} = 10^{9,4} \gg 1$  donc on peut considérer la réaction totale.
  - Puisqu'on a ajouté  $n'_4(C_2O_4^{2-}) = 0,20 \text{ mmol}$ , il reste ainsi :  $n''_1(Fe^{3+}) = n'_1 - n'_4 = 0,06 \text{ mmol}$  ;  $n''_4(C_2O_4^{2-}) \approx 0$  (en première approximation) ;  $n''_5(\{FeC_2O_4\}^+) = n'_4 = 0,20 \text{ mmol}$ .
    - Puisque la réaction est supposée totale, il faut chercher la seconde réaction prépondérante.
    - En raisonnant selon le transfert de métal, il n'y a pas de réaction :
      - ◊ il y a trois donneurs :  $Fe^{3+}$  ("fort"),  $\{FeSCN\}^{2+}$  (faible) et  $\{FeC_2O_4\}^+$  (encore plus faible) ;
      - ◊ il n'y a pas d'accepteur.
    - En raisonnant selon le transfert de ligand  $C_2O_4^{2-}$  (la situation n'a pas qualitativement changé pour le ligand  $SCN^-$ ) :
      - ◊ il y a un seul donneur :  $\{FeC_2O_4\}^+$  (donneur faible) ;
      - ◊ il y a un seul accepteur (on considère qu'il n'y a pas de complexe double) :  $Fe^{3+}$  ;
      - ◊ la seconde réaction est donc sans effet :  $\{FeC_2O_4\}^+ + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + \{FeC_2O_4\}^+$ .
    - Les concentrations n'évoluent donc plus :
- $$[Fe^{3+}] = \frac{n''_1}{V_1 + V_2} = 1,87 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; [\{FeC_2O_4\}^+] = \frac{n''_5}{V_1 + V_2} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ;$$
- $$[C_2O_4^{2-}] \approx 0 \text{ en première approximation} ; pL' = pK'_d + \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[\{FeC_2O_4\}^+]} \right) = 8,88 ;$$
- $$[C_2O_4^{2-}] = 10^{-pL'} = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \text{ en seconde approximation (effectivement négligeable).}$$

◊ remarque : ceci modifie la quantité de  $\text{SCN}^-$  :  $pL = 3,18$  ;  $[\text{SCN}^-] = 10^{-pL} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  en seconde approximation (encore raisonnablement négligeable ; sans effet sur les autres concentrations).

• Le second complexe se forme, mais sa couleur vert pâle ne permet pas de voir un effet notable sur la couleur rouge vif du premier (tout au plus un léger assombrissement).

2.b. • Si  $n'_4(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  dépasse  $n'_1(\text{Fe}^{3+}) = 0,26 \text{ mmol}$ , "tout" le métal est consommé et il reste un excès de ligand. Il peut ensuite se produire une autre réaction prépondérante :



• La constante d'équilibre est  $K'' = \frac{K_d}{K'_{d'}} = 10^{6,4} \gg 1$  donc on peut considérer la réaction totale ; la

coloration rouge vif s'atténue donc au profit du vert pâle.

• Si  $n'_4(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  dépasse  $n'_1(\text{Fe}^{3+}) = 0,30 \text{ mmol}$ , "tout" le premier complexe est détruit (et il reste un excès de ligand) ; on voit donc nettement la coloration vert pâle du second complexe.

◊ remarque : l'énoncé ne précisant pas plus, il n'est pas nécessaire de détailler les calculs.

◊ remarque : il pourrait y avoir ambiguïté car  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  est aussi réducteur ; il peut en principe réduire  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  ; ceci peut éventuellement conduire à la disparition du complexe  $\{\text{FeSCN}\}^{2+}$  et à une coloration vert (très) pâle due à la légère complexation de  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{HO}^-$  (on se base ici sur les suggestions faites par l'énoncé ; il ne s'agit pas d'un exercice sur l'oxydo-réduction).

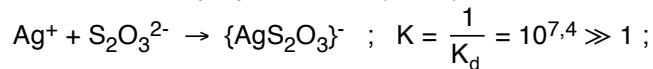
#### IV. Compétition entre acidité et complexation

• Puisqu'il y a un seul ligand (base de Lewis, mais aussi base de Brönsted), la compétition se fait entre le métal  $\text{Ag}^+$  (acide de Lewis) et les ions  $\text{H}^+$  (ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ , acide de Brönsted) qui se comportent comme un métal accepteur de la base-ligand. Il faut donc raisonner selon les donneurs/accepteurs du ligand :

◊ le donneur de ligand le plus fort est  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  en solution (ou l'électrolyte fort qui a servi à préparer la solution de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) ;

◊ l'accepteur de ligand le plus fort est le "métal"  $\text{Ag}^+$  qui forme le "complexe" le plus stable (de  $pK$  plus grand, puisque  $pK_d > pK_{a2}$ ) ;

◊ la première réaction prépondérante (totale) est donc :



◊ ceci donne :

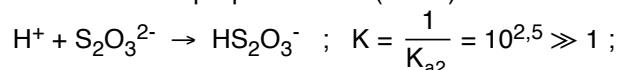
$$[\{\text{AgS}_2\text{O}_3\}^-] = C'' ; \quad [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = C - C'' \quad (\text{notée ensuite } C'') ; \quad [\text{Ag}^+] \approx 0 ; \quad [\text{H}^+] = C'.$$

• Parmi les espèces restant en solution :

◊ le donneur de ligand le plus fort est l'excès de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (donneur fort, alors que le complexe  $\{\text{AgS}_2\text{O}_3\}^-$  est un donneur faible) ;

◊ le seul accepteur de ligand-base est l'acide  $\text{H}^+$  (l'énoncé raisonne sans complexe double et l'acido-basicité de l'eau est clairement négligeable) ;

◊ la seconde réaction prépondérante (totale) est donc :



◊ ceci donne :

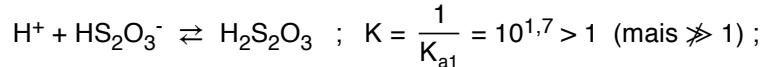
$$[\text{HS}_2\text{O}_3^-] = C'' ; \quad [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \approx 0 ; \quad [\text{H}^+] = C' - C'' \quad (\text{notée ensuite } C).$$

• Parmi les espèces restant en solution, l'interaction principale est associée à l'autre couple acide/base (on a vu que le complexe est plus stable que les acides qui peuvent se former, donc ces derniers ne peuvent pas le détruire) :

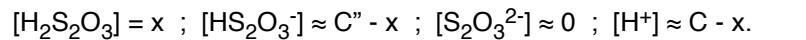
◊ le donneur de base le plus fort est  $\text{HS}_2\text{O}_3^-$  (l'eau est quasi-indifférente) ;

◊ le seul accepteur de base est l'acide  $\text{H}^+$  ;

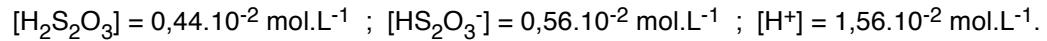
◊ la troisième réaction prépondérante (un peu limitée par un équilibre) est donc :



◊ ceci donne :

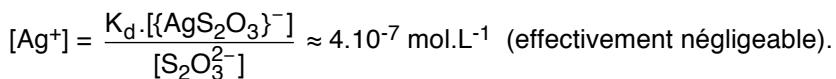
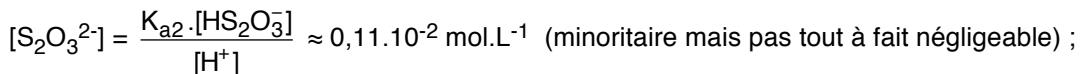


$$K_{a1} \approx \frac{(C'' - x)(C - x)}{x} \quad ; \quad x = \frac{C + C'' + K_{a2} - \sqrt{(C + C'' + K_{a2})^2 - 4CC''}}{2} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ;$$



◊ remarque : la dernière réaction n'est effectivement pas totale ; l'autre solution de l'équation du second degré est impossible car supérieure à C.

• En l'absence de métal  $Ag^+$  et de ligand  $S_2O_3^{2-}$  restant, il peut être utile de vérifier la cohérence des approximations (médiocre car les deux  $pK_a$  sont très proches) :



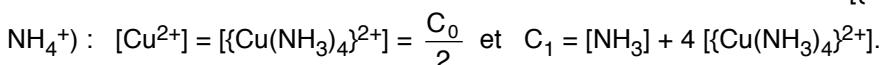
◊ remarque : cet exercice néglige les complexes multiples  $\{Ag(S_2O_3)_2\}^{3-}$  et  $\{Ag(S_2O_3)_3\}^{5-}$  ; le second est effectivement négligeable, mais le premier peut intervenir et compliquer le raisonnement précédent.

## B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

### V. pL et complexation ; influence du pH

◊ remarque : l'énoncé semble indiquer que le  $NH_3$  est introduit sans modifier le volume (il considère la concentration introduite sans indiquer la concentration d'une éventuelle solution ajoutée) ; ceci suppose qu'on utilise une solution de  $NH_3$  très concentrée, ou bien qu'on fait par exemple barboter le gaz  $NH_3$  dans la solution, et qu'on considère négligeable la variation de volume.

• L'équilibre de dissociation (quadruple) correspond à :  $K_d = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$  avec (si on néglige



◊ remarque : l'énoncé ne donne aucune indication sur les complexes intermédiaires (simple, double et triple) ; on les suppose donc négligeables.

• On en tire :  $K_d = [NH_3]^4 = (C_1 - 4 [Cu(NH_3)_4]^{2+})^4 = (C_1 - 2 C_0)^4 = 4,96 \cdot 10^{-14}$  et  $pK_d = 13,3$ .

• La complexation se faisant logiquement par le doublet non liant de l'azote, elle devient impossible pour  $NH_4^+$  ; toutefois, la proportion de  $NH_3$  associé est très faible. Pour la calculer, on est en fait ramené au calcul du pH d'une solution de  $NH_3$  à la concentration  $C = C_1 - 2 C_0 = 4,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

• Ceci donne :  $pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a - pC) \approx 10$  et  $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 10^{pK_a - pH} \approx 0,18$ . Ceci correspond à :

$[NH_3] \approx 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $K_d' = [NH_3]^4 = 2,2 \cdot 10^{-14}$  et  $pK_d' = 13,7$ . La formation de  $NH_4^+$  n'est donc pas tout à fait négligeable.

• Soit  $C_2$  la concentration de  $\text{NH}_3$  qu'il faut introduire pour transformer 90 % des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en complexe. L'équilibre de dissociation correspond à :  $K_d = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}]}$  avec (en négligeant  $\text{NH}_4^+$ ) :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{9} [\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}] = \frac{C_0}{10} \text{ et } C_2 = [\text{NH}_3] + 4 [\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}]$$

• On en tire la relation :  $9 K_d = [\text{NH}_3]^4 = (C_2 - 4 [\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}])^4 = (C_2 - 3,6 C_0)^4$  et par suite :

$$C_2 = 3,6 C_0 + (9 K_d)^{1/4} = 8,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

• Si on tient compte de  $\text{NH}_4^+$ , il faut que la concentration de  $\text{NH}_3$  soit égale à la valeur précédente compte tenu du fait qu'une partie est associée. On est donc ramené au calcul de la concentration  $C'$  d'une solution de  $\text{NH}_3$  pour avoir :  $[\text{NH}_3] = C_2 - 3,6 C_0 = (9 K'_d)^{1/4} = 6,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

• Des relations :  $C' = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$  ;  $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$  ;  $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$  ; on déduit :

$$C' = [\text{NH}_3] \cdot \left(1 + \sqrt{\frac{K_e}{K_a [\text{NH}_3]}}\right) = 7,71 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{. La concentration nécessaire est alors : } C'_2 = 3,6 C_0 + C' = 8,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

◊ remarque : la concentration est plus faible, bien qu'une partie de  $\text{NH}_3$  soit transformée en  $\text{NH}_4^+$ , car la constante  $K'_d$  correspondante est également plus faible.

## VI. pH et complexation ; influence du pL

1.a. • Pour  $\text{pH} = 2,5 > 1,9 = \text{pK}_{a2}$  l'espèce prépondérante (outre  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) est l'ion sulfate.

1.b. • Pour obtenir  $\text{pH} = 2,5$  par dissociation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , on peut raisonner d'après ce qui précède selon la réaction :  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ . Il faut donc une concentration  $C = \frac{1}{2} [\text{H}^+] = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

2.a. • L'ion  $\text{HSO}_4^-$  est analogue à un complexe du ligand  $\text{SO}_4^{2-}$  sur le "métal"  $\text{H}^+$  (acide de Lewis, électrophile). Or, le fait que la première acidité de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soit forte montre que l'interaction avec deux  $\text{H}^+$  est très faible ; il semble donc raisonnable de penser qu'il en est de même pour l'interaction avec les ions métalliques comme  $\text{Fe}^{3+}$ .

• En outre, la disposition tétraédrique de l'ion sulfate fait qu'il est essentiellement monodentate (l'énoncé envisage la fixation de plusieurs ligands  $\text{SO}_4^{2-}$  sur un ion  $\text{Fe}^{3+}$ , mais non l'inverse) ; il semble donc raisonnable de penser que la formation d'un "complexe mixte" est peu probable.

2.b. • À la limite de prépondérance du premier complexe :  $\text{pL} = \text{pK}_{d1} = 4,15$ . En notant  $C'$  la concentration de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et en négligeant  $[\text{HSO}_4^-]$  (ainsi que le complexe double), ceci donne en principe :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\{\text{FeSO}_4\}^+] = C' \text{ et } [\text{SO}_4^{2-}] + [\{\text{FeSO}_4\}^+] = C + 3 C'$$

• On en déduirait alors :  $C' = \frac{1}{2} (K_{d1} - C) < 0$ . Dans la mesure où la quantité initiale de ligand n'est pas trop petite (compte tenu du fait que le sulfate de fer apporte en supplément plus de ligand que nécessaire) et où le complexe est "suffisamment" stable, ceci exprime que la limite est forcément déjà dépassée dès le début de l'introduction du sulfate de fer.

2.c. • Le pH n'est pas notablement influencé par l'ajout de  $\text{SO}_4^{2-}$  (dans l'hypothèse du raisonnement précédent, le sulfate de fer en apporte en excès) puisque cette espèce était déjà la forme prépondérante du couple acido-basique. La réaction associée à la légère basicité :  $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$  ( $K = \frac{1}{K_{a2}} \approx 80$ ) n'est toutefois pas forcément négligeable.

• Si on suppose que le fer est principalement sous forme de complexe simple :  $[\{\text{FeSO}_4\}^+] = 2 C'$ . On obtient alors :  $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = C + C'$ . Par ailleurs (transfert protonique) :  $[\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] = 2 C$ .

• La limite de changement correspondrait à  $[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_4^-] = \frac{1}{2}(C + C')$  et  $[\text{H}^+] = K_{a2}$ . On en déduirait alors :  $C' = 3 C - 2 K_{a2} < 0$ . Dans la mesure où l'acidité initiale est suffisante et où la base est "suffisamment" faible, ceci exprime que la limite n'est jamais atteinte.

• Les deux hypothèses simplificatrices [de (2.b) pour la prépondérance du premier complexe et de (2.c) pour la prépondérance de la base sulfate] sont donc cohérentes ; il reste à tester l'éventuelle importance du complexe double.

2.d. • À la limite de prépondérance du second complexe :  $pL = pK_{d2} = 1,3$ . En notant  $C''$  la concentration de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et en négligeant  $[\text{Fe}^{3+}]$ , ceci donne :

$$[\{\text{FeSO}_4\}^+] = [\{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\}^-] = C'' \text{ et } [\text{SO}_4^{2-}] + [\{\text{FeSO}_4\}^+] + 2 [\{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\}^-] = C + 3 C''.$$

• On en déduit alors inversement :  $[\text{SO}_4^{2-}] = C$  quelle que soit  $C''$  ; ceci caractérise le fait que le sulfate de fer apporte juste la quantité de ligand nécessaire et suffisante.

• La relation  $K_{d2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} > 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = C$  exprime finalement que la limite ne pourrait être atteinte qu'asymptotiquement ( $C'' \gg C$ ).

◊ remarque : le raisonnement sur le pH n'est alors pas modifié, car la prépondérance du complexe double implique aussi qu'à la limite tout le ligand apporté par le sulfate de fer soit consommé pour former le mélange des deux complexes.