les équilibres acido-basiques

Exercice 1

On se propose de déterminer expérimentalement la valeur de l'indice de complexation n pour le complexe du rubidium. Le mode opératoire est le suivant :

- On dissout une quantité fixée de thiocyanate de rubidium dans un volume V d'eau distillée. La concentration du soluté $\mathrm{Rb(SCN)}_{aq}$ est $c_0 = 0,1$ mol $\cdot$ L^{-1}.
- La solution précédente est mise en contact avec un volume V d'une solution organique contenant une concentration initiale c_{L0} de ligand L_{org}. Les deux volumes sont identiques.
- Après agitation, on laisse décanter le mélange puis on mesure la concentration du complexe $\mathrm{LnRb(SCN)}_{org}$ dans la solution organique.
- Le protocole est répété plusieurs fois, en conservant la concentration c_0 mais en changeant à chaque fois la concentration c_{L0}.

1 Montrer qu'à l'équilibre la concentration de $\mathrm{Rb(SCN)}_{org}$ dans le solvant organique est indépendante de c_{L0} si $c_{L0} \gg c_0$.

2 On note $x = [\mathrm{LnRb(SCN)}]_{org}$. En déduire que $\log_{10}(x)$ est une fonction affine de $\log_{10}(c_{L0} - nx)$, de pente n (où $\log_{10}$ désigne le logarithme de base 10). Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

c_{L0} (mol $\cdot$ L^{-1})	x (mol $\cdot$ L^{-1})
$9,60 \times 10^{-5}$	$3,98 \times 10^{-5}$
$2,60 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$
$6,80 \times 10^{-4}$	$2,82 \times 10^{-4}$
$1,00 \times 10^{-3}$	$3,98 \times 10^{-4}$

3 Vérifier graphiquement que la valeur $n = 1$ est compatible avec les valeurs expérimentales. On placera les points sur un graphe où les axes seront les suivants :

- en abscisse, $\log_{10}(c_{L0} - nx)$ de -5 à -3 (3 cm par unité de $\log_{10}$) ;
- en ordonnée, $\log_{10}(x)$, de -5 à -3 (3 cm par unité de $\log_{10}$).

Exercice 2

On définit les constantes de formation globale de complexation n_β, les constantes de loi d'action de masse pour les réactions :

$$\mathrm{Cu}^{2+} + n\mathrm{NH}_3 \rightleftharpoons \mathrm{Cu(NH_3)}_n^{2+}$$

Les tables donnent :

Complexe	$\log n_\beta$
$\mathrm{Cu(NH_3)}_2^{2+}$	4.2
$\mathrm{Cu(NH_3)}_3^{2+}$	7.6
$\mathrm{Cu(NH_3)}_4^{2+}$	10.6
$\mathrm{Cu(NH_3)}_5^{2+}$	12.6

1 Écrire les expressions de n_β.

2 Écrire les expressions des constantes de dissociation successives K_{dj}, $j = 1..4$:

$$\mathrm{Cu(NH_3)}_j^{2+} \rightleftharpoons \mathrm{Cu(NH_3)}_{j-1}^{2+} + \mathrm{NH_3}$$

3 En déduire une relation entre les constantes de dissociation successives K_{dj} et les constantes de formation globale de complexation n_β.

En déduire les valeurs numériques de $(\log K_{dj})$, $K_{dj} = 10^{-pK_{dj}}$.

YOUNESS SCHOOL younesschool.com • +212 699709415

4 En déduire le diagramme de prédominance en fonction de $\log[NH_3]$.

5 On considère un bécher de 50 mL contenant un mélange de 20 mL d'une solution d'ammoniaque 1 mol/L et de 20 mL d'une solution de sulfate de cuivre (II), $CuSO_4$, de concentration $C_1 = 0,01$ mol.L^{-1}.

6 Expliquez pourquoi $Cu(NH_3)_4^{2+}$ est majoritaire. Écrire la réaction globale.

7 Quelles sont les concentrations de $[NH_3]$, $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$ et $[Cu^{2+}]$ à l'équilibre.

Exercice 3

On donne les numéros atomiques des éléments :

- C : 6 ; S : 16 ; N : 7

1 L'ion thiocyanate, SCN^-, est un ligand ambidentate ; expliquer la signification de « ligand ambidentate » et écrire les deux formules de Lewis les plus représentatives de l'ion thiocyanate.

2 On souhaite déterminer la constante K_d de dissociation du complexe $FeSCN_2^+$ par spectrophotométrie ; pour cela on prépare différentes solutions acides contenant des ions Fer (III), à la concentration initiale a, et des ions SCN^- à la concentration initiale b. On trace le spectre de l'une des solutions obtenues entre 400 et 700 nm ; on peut considérer que seul le complexe absorbe notablement dans ce domaine de longueur d'onde.

3 On constate un maximum d'absorption vers 460 nm ; quelle est la couleur de ce complexe ?

4 On travaille maintenant à 460 nm et on mesure l'absorbance, notée A, des différentes solutions pour lesquelles la valeur de b est la même : $b = 2,5 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1}. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

100.a (mol.L^{-1})	A
1,25	0,880
1,00	0,822
0,75	0,730
0,50	0,606
0,375	0,511

La cellule employée a un trajet optique $l = 1$ cm ; on désigne par ϵ le coefficient d'extinction molaire du complexe à 460 nm. On constate par ailleurs que b est très petit devant a.

5 Établir la relation

$$\frac{b}{A} = \frac{K_d}{\epsilon \cdot l \cdot a} + \frac{1}{\epsilon + l}$$

6 En déduire, par une méthode graphique ou numérique appropriée, la valeur de la constante K_d du complexe ainsi que la valeur de son coefficient d'extinction molaire à 460 nm.

On considère les constantes suivantes :

- $FeSCN_2^+$: $pK_{d1} = 2$;
- $FeF_2{}^+$: $pK_{d2} = 5$;
- HF/F^- : $pK_a = 3,2$.

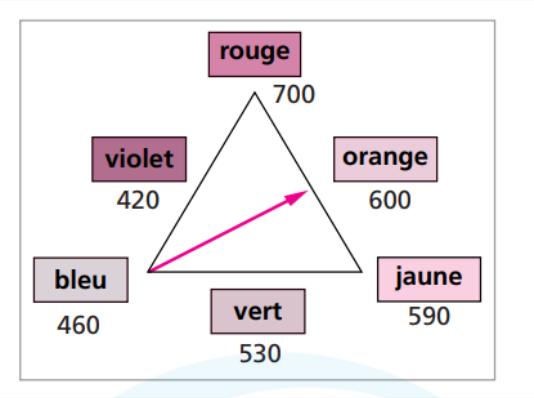
On fixe, un peu arbitrairement, que la couleur du complexe $FeSCN_2^+$ n'est perceptible que si sa concentration est supérieure ou égale à 10^{-5} mol.L^{-1} ; le monofluorofer (III) est incolore.

7 Une solution de volume 1 litre contient initialement 2×10^{-3} mole d'ion Fe^{3+}, 10^{-2} mole d'ion SCN^- et 2×10^{-2} mole d'ion F^-. Déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre. La solution est-elle colorée ? On pourra négliger les propriétés basiques des ions fluorure pour cette question.

YOUNESS SCHOOL younesschool.com • +212 699709415

8 On ajoute, sans variation de volume, une solution concentrée d'acide fort ; pour quelle valeur de pH la couleur du complexe $FeSCN_2^+$ réapparaît-elle ? Quelle quantité (en mole) de monoacide fort a-t-on alors ajoutée ?

9 Le triangle ci-contre, indique la longueur d'onde approximative (en nm) associée à chaque couleur primaire. Une couleur et sa couleur complémentaire correspondent à un sommet et au milieu de l'arête opposée à ce sommet.



YOUNESS SCHOOL younesschool.com • +212 699709415