

Les complexes : Influence du pH sur la complexation

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

1. Nommer le complexe formé. **Ion acetato fer III : $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$**

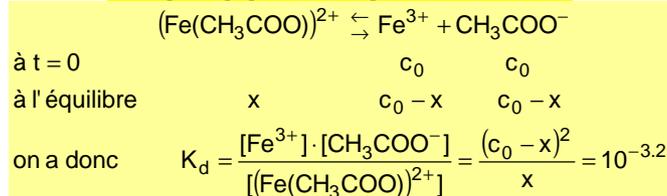
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

Concentrations des espèces de départ:

Les solutions de départ contiennent : $\frac{0.1 \cdot 50}{1000} = 0.005$ mole de Fe^{3+} et de CH_3COO^-

Le mélange formé (100mL) contient donc $\frac{0.005 \cdot 1000}{100} = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} et de CH_3COO^-

d'où $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{CH}_3\text{COO}] = c_0 = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$



On résout l'équation du second degré : $x^2 - (2c_0 + K_d) \cdot x - c_0^2 = 0$, on obtient $x = 4.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Les concentrations des espèces sont respectivement :

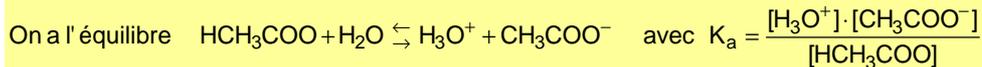
$$[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})^{2+}] = 4.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{CH}_3\text{COO}] = c_0 - 4.47 \cdot 10^{-2} = 5.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = c_0 = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$$

3. On ajoute, sans dilution, un acide non complexant comme l'acide nitrique.

□ Dans quel sens est déplacé l'équilibre de complexation ?



et $[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{HCH}_3\text{COO}] = c_0$

Si on augmente le nombre d'ions H_3O^+ , le rapport $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{HCH}_3\text{COO}]$ doit diminuer. Cette diminution impose la diminution de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et l'augmentation de $[\text{HCH}_3\text{COO}]$. En examinant K_d , la diminution de $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ provoque une augmentation du rapport $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})^{2+}]$. 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 $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+} = 0.01 \cdot c_0 = 0.01 \cdot 0.05 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0.99 \cdot c_0 = 0.99 \cdot 0.05 = 4.95 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

comme $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{K_d \cdot [(\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}))^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \frac{10^{-3.2} \cdot 5 \cdot 10^{-4}}{4.95 \cdot 10^{-2}}$ alors $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 6.37 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

et $[\text{HCH}_3\text{COO}] = c_0 - [\text{CH}_3\text{COO}^-] - [(\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}))^{2+}] = 0.05 - 6.37 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-4} = 4.949 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

on reporte dans K_a : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HCH}_3\text{COO}] \cdot K_a}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{4.949 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4.8}}{6.37 \cdot 10^{-6}} = 0.123 \text{ mol.L}^{-1}$

et $\text{pH} = 0.91$

La quantité d'acide fort ajoutée est :

$$n_{\text{HNO}_3} = n_{\text{H}_3\text{O}^+} + n_{\text{HCH}_3\text{COO}} = (0.123 + 4.949 \cdot 10^{-2}) \frac{100}{1000} = 1.72 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

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