Retour

La dissociation des complexes et le pH

Dans une solution d'hexacyanoferrate II de potassium $K_4Fe(CN)_6$ de concentration 1 mole/l, la teneur en ions CN- libres est 4.7 10^{-4} mol./l.

1. Calculer la constante de dissociation de l'ion complexe $Fe(CN)_6^{4-}$. On rappelle que le pK_a du couple HCN/CN^- est égal à 9.3. Quelle erreur fait-on si on néglige le couple acido-basique HCN/CN^- ?

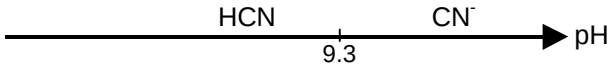
Dissolution du complexe (c_0=1 mol/l) : $K_4Fe(CN)_6 \rightarrow 4K^+ + Fe(CN)_6^{4-}$

$$Fe(CN)_6^{4-} \rightleftarrows Fe^{2+} + 6CN^- \quad \text{avec} \quad K_D = \frac{[Fe^{2+}]\cdot[CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]} \quad \text{et} \quad [CN^-]_{total} = 6[Fe^{2+}]$$

- si on néglige le couple acido-basique HCN/CN^- :

$$K_D = \frac{[CN^-]^7}{6\cdot[Fe(CN)_6^{4-}]} = \frac{[CN^-]^7}{6\cdot(c_0 - \frac{[CN^-]}{6})} = 8.44\cdot10^{-25} \quad \text{et} \quad pK_D = 24.07$$

- si on tient compte de la participation du couple acido-basique HCN/CN^- :



$$[CN^-]_{total} = [HCN] + [CN^-]_{libre} \quad \text{avec} \quad CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^- \quad \text{donc} \quad [HCN] = [OH^-]$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[CN^-]}{[HCN]} = \frac{K_e\cdot[CN^-]}{[OH^-]\cdot[HCN]} = \frac{K_e\cdot[CN^-]}{[HCN]^2}$$

$$\text{d'où} \quad [HCN]^2 = \frac{K_e\cdot[CN^-]}{K_a} = \frac{10^{-14}\cdot4.7\cdot10^{-4}}{10^{-9.3}} = 4.7\cdot10^{-4.7} \quad \text{et} \quad [HCN] = 9.68\cdot10^{-5}\,mol/l$$

$$K_D = \frac{[Fe^{2+}]\cdot[CN^-]^6_{libre}}{[Fe(CN)_6^{4-}]} = \frac{[CN^-]_{total}\cdot[CN^-]^6_{libre}}{6\cdot[Fe(CN)_6^{4-}]} = \frac{(4.7\cdot10^{-4}+9.68\cdot10^{-5})\cdot(4.7\cdot10^{-4})^6}{6\cdot(c_0 - \frac{(4.7\cdot10^{-4}+9.68\cdot10^{-5})}{6})}$$

$$K_D = 1.02\cdot10^{-24} \quad \text{et} \quad pK_D = 23.99$$

2. Que se passe-t-il si on acidifie le milieu ?

Si on acidifie le milieu, on voit sur le diagramme de prédominance qu'on se déplace vers HCN, donc $[CN^-]$ diminue. Dans l'expression du K_D, on peut prévoir qu'une diminution de $[CN^-]$ entraîne une augmentation du rapport $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$.

Cette augmentation se réalisera par <u>une dissolution du complexe</u> :

Alors $[Fe(CN)_6^{4-}]$ diminue, $[Fe^{2+}]$ augmente et $\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$ augmente bien.