

## 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 :  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}$**

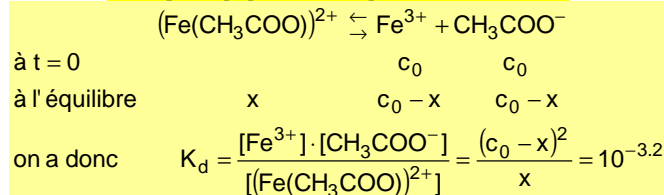
2. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

**Concentrations des espèces de départ:**

Les solutions de départ contiennent :  $\frac{0.1 \cdot 50}{1000} = 0.005$  mole de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

Le mélange formé (100mL) contient donc  $\frac{0.005 \cdot 1000}{100} = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

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



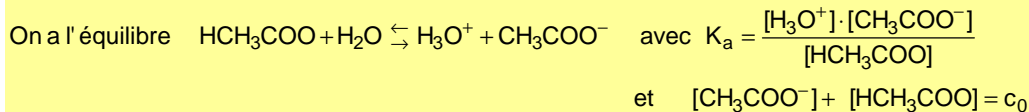
**On résout l'équation du second degré :  $x^2 - (2c_0 + K_d) \cdot x - c_0^2 = 0$ , on obtient  $x = 4.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$**

**Les concentrations des espèces sont respectivement :**

$$\begin{array}{l}
 [\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})^{2+}] = 4.47 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\
 [\text{Fe}^{3+}] = [\text{CH}_3\text{COO}] = c_0 - 4.47 \cdot 10^{-2} = 5.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\
 [\text{Na}^+] = [\text{NO}_3^-] = c_0 = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}
 \end{array}$$

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

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



**Si on augmente le nombre d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 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  $\text{Fe}^{3+}$  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 **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 :**  $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  ;  $\text{p}K_d([\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})]^{2+}) = 3,2$ .