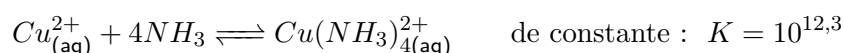


DM23 . Réactions de complexation et de précipitation

I Le complexe « bleu céleste » [Banque PT 10]

En présence des molécules d'ammoniac NH_3 en quantité suffisante, les ions cuivriques $Cu_{(aq)}^{2+}$ donnent un complexe d'un très beau bleu, $Cu(NH_3)_4^{2+}_{(aq)}$, selon l'équation :



On place, dans un bécher, 90 mL d'une solution d'ions $Cu(II)$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

À l'instant initial, on y ajoute 10 mL d'une solution ammoniacale, à 5 mol.L^{-1} de NH_3 .

1) Déterminer le pH initial, juste, après mélange des deux solutions.

On donne : $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$.

2) Effectuer un bilan de matière (tableau d'avancement) : déterminer $x_{\text{éq}}$, concentration en complexe à l'équilibre.

3) Calculer $[Cu_{(aq)}^{2+}]_{\text{éq}}$.

Conclusion : existe-t-il des ions $Cu(II)$ « libres » en présence du complexant NH_3 ?

Justifier alors l'utilisation de ce complexe pour la détection de traces de $Cu(II)$ en solution aqueuse.

II Ions chlorures et méthode de Mohr [d'après ENSTIM 07]

• Constantes de solubilité à 298 K : $AgCl_{(s)}$: $pK_{s1} = 9,8$; $Ag_2CrO_4_{(s)}$: $pK_{s2} = 12,0$

Le titrage des ions chlorure Cl^- se fait par précipitation avec les ions argent (I) Ag^+ en présence d'ions chromate CrO_4^{2-} . L'équivalence est repérée par l'apparition d'un précipité rouge brique de chromate d'argent.

• Manipulation :

On dispose de 100 mL d'eau de mer (solution S_0) de concentration C_0 en ions chlorure. Compte tenu de la forte teneur en ions chlorure dans l'eau de mer, cette solution est diluée dix fois, on obtient la solution S_1 . On appellera C_1 la concentration en ions chlorure dans cette solution.

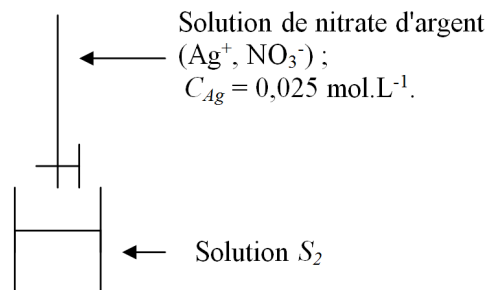
On prélève $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 , on les place dans un bécher et on y ajoute $V = 0,50 \text{ mL}$ de solution de chromate de potassium ($2K^+, CrO_4^{2-}$) de concentration $C = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. On appelle S_2 la solution ainsi obtenue de volume $V_2 = 5,5 \text{ mL}$ et on note C_2 la concentration en ions chlorure de cette solution.

1) Exprimer C_1 en fonction de C_0 , puis C_2 en fonction de C_1 .

On ajoute alors, à la burette, une solution de nitrate d'argent de concentration $C_{Ag} = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. Le précipité rouge brique de chromate d'argent apparaît pour un volume versé $V_{AgE} = 11,0 \text{ mL}$ de nitrate d'argent.

2.a) Écrire les équations des réactions de précipitation de Ag^+ avec Cl^- puis CrO_4^{2-} .

2.b) Calculer les constantes d'équilibre de ces deux réactions en prenant, pour chacune des réactions, le coefficient stoechiométrique de Ag^+ égal à 1.



2.c) Justifier l'ordre dans lequel ont lieu les réactions. Ce résultat est-il en accord avec l'affirmation précédente : « L'équivalence est repérée par l'apparition d'un précipité rouge brique de chromate d'argent. »

3.a) Quelle est la concentration des ions chlorure dans la solution \mathcal{S}_1 ?

3.b) Quelle est la concentration des ions chlorure dans la solution \mathcal{S}_0 ?

4) Montrer que le précipité de chlorure d'argent apparaît dès l'ajout de la première goutte de la solution de nitrate d'argent dans le bécher. On peut considérer que le volume d'une goutte est égal à $V_{\text{goutte}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mL}$.

5) Tracer un diagramme d'existence, en pAg , pour les deux précipités AgCl et Ag_2CrO_4 dans les $5,5 \text{ mL}$ de solution \mathcal{S}_2 , en considérant qu'il n'y a pas de variation de volume de la solution quand on ajoute la solution d'ions argent.

6) Déterminer la concentration en ions argent (I) dans le bécher lorsque le précipité rouge brique apparaît ; en déduire celle des ions chlorure à cet instant. Le dosage est-il quantitatif ? (une réponse justifiée est attendue).

7) En tenant compte de données supplémentaires suivantes : $\text{AgOH}_{(s)}$: $\text{p}K_{s_3} = 7,7$; acide chromique H_2CrO_4 : $\text{p}K_{a_1} = 0,8$ et $\text{p}K_{a_2} = 6,5$, expliquer pourquoi ce dosage ne peut-il être effectué en milieu acide ou en milieu basique.

III Exercices complémentaires

Cf. le site chimie-pcsi-jds.net que M. Cortot tient pour ses élèves de la filières PCSI.

Vous y trouverez des **énoncés sur les équilibres en solution aqueuse** avec leurs corrigés détaillés et téléchargeables.

En particulier :

- Réactions de complexation :

- Ex 9 : Complexes de l'ion manganèse (II) avec les ions oxalate [corrigé Ex.9]
- Ex 10 : Complexes du Fer (III) [corrigé Ex.10]
- Ex 12 : L'ammoniac est une base... et un ligand [corrigé Ex.12]
- Ex 15 : Titrage par complexation [corrigé Ex.15]

- Réactions de précipitation :

- [corrigé Ex.19]
- Ex 17 : Calculs de solubilités [corrigé Ex.17]
- Ex 16 : Compétition entre précipités [corrigé Ex.16]
- Ex 18 : Le zinc (II) en solution aqueuse [corrigé Ex.18]

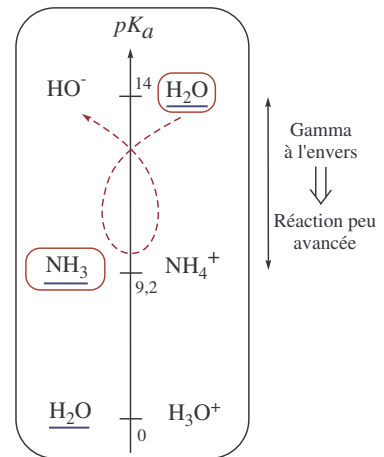
Solution

I Le complexe « bleu céleste » [Banque PT 10]

1) On veut ici déterminer le pH de la base faible NH_3 lorsqu'elle est en solution. On fait donc le bilan des espèces présentes dans la solution et on considère la réaction acide-base prépondérante (cf. ci-contre).

On travaille à volume constant, d'où le Tableau d'avancement en termes de concentrations :

<i>mol/L</i>	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	HO^-	K
E.I.	C		solvant		0		ϵ	(H1)
E.F.	$C - x$		solvant		x		$\omega \simeq x$	(H2)



• La concentration d'ammoniac introduit est $C = \frac{n_0(NH_3)}{V_{tot}} = \frac{5 \times 10^{-2}}{0,1} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

• Hypothèses effectuées :

- on néglige l'autoprotolyse de l'eau (H1), soit : $\omega \simeq x$

- et l'hydrolyse de la base est supposée peu avancée (H2), soit : $C - x \simeq C$.

• La constante d'équilibre s'écrit :

$$K = K_b = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-4,8} = \frac{[NH_4^+].[HO^-]}{[NH_3]} \simeq \frac{\omega^2}{C} \Rightarrow \omega = \sqrt{K.C} \Rightarrow h = \frac{K_e}{\omega} = \sqrt{\frac{K_a.K_e}{C}}$$

On en déduit :
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_e - \text{p}C) \simeq 11,4$$

• vérification des hypothèses :

- Puisque $\text{pH} > 7,5$, l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable.

- Puisque $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$ ($11,4 > 10,2$), on est encore sur le domaine de prédominance de la base faible NH_3 ; l'hydrolyse de NH_3 est effectivement peu avancée.

• Rq :

- Si on ne fait pas l'hypothèse (H2), il faut résoudre $K = \frac{\omega^2}{C - \omega}$.

On trouve $\omega = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, soit $\text{pOH} \simeq 2,6$ et donc $\text{pH} \simeq 11,4$.

- Comme la réaction acido-basique est très faiblement avancée ($\omega = x \ll C$), la concentration d'ammoniac C demeure quasiment inchangée.

2) L'équilibre de complexation s'écrit :

<i>mol/L</i>	$Cu_{(aq)}^{2+}$	+	$4NH_3$	\rightleftharpoons	$Cu(NH_3)_{4(aq)}^{2+}$	$K = 10^{12,3}$
E.I.	C_0		C		0	↓
E.F.	$C_0 - x_{\text{éq}} \simeq \epsilon$		$C - 4.x_{\text{éq}}$		x	RPQ

• La concentration initiale en ion Cu^{2+} est

$$\left[Cu_{(aq)}^{2+} \right]_0 = C_0 = \frac{n_0(Cu^{2+})}{V_{tot}} = \frac{10^{-3} \times 0,09}{0,1} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

• Comme $K > 10^3 \gg 1$, la réaction est quantitative et consomme le réactif limitant.

Comme $C_0 < C$, les ions Cu^{2+} constituent le réactif limitant et l'avancement volumique à

l'équilibre est :
$$x_{\text{éq}} = \left[Cu(NH_3)_{4(aq)}^{2+} \right] \simeq C_0 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

3) La constante d'équilibre s'écrit : $K = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]_{(aq)}}{[Cu^{2+}]_{(aq)} \cdot [NH_3]^4} = \frac{x_{\text{éq}}}{[Cu^{2+}] \cdot (C - 4 \cdot x_{\text{éq}})^4} = 10^{12,3}$

On en déduit :

$$\boxed{[Cu^{2+}]_{(aq)} = \frac{x_{\text{éq}}}{K \cdot (C - 4 \cdot x_{\text{éq}})^4} = 7,4 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

il n'existe donc pas d'ions Cu^{2+} « libres ». La moindre trace d'ions Cu^{2+} va complexer pour donner un complexe bleu qui sera visible.

II Ions chlorures et méthode de Mohr [d'après ENSTIM 07]

1) $C_1 = \frac{C_0}{10}$ et $C_2 = \frac{n_{Cl^- \text{ à titrer}}}{V_2} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}$, soit : $C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V}$

2.a) • Équation de la réaction de titrage : $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons AgCl_{(s)}$

• Équation de la réaction se produisant à l'équivalence : $2Ag^+_{(aq)} + CrO_4^{2-}_{(aq)} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4_{(s)}$

2.b) On a :

(1)	$Ag^+_{(aq)}$	+	$Cl^-_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$AgCl_{(s)}$	$K_1 = \frac{1}{K_{s1}} = 10^{9,8}$
(2)	$Ag^+_{(aq)}$	+	$\frac{1}{2}CrO_4^{2-}_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$\frac{1}{2}Ag_2CrO_4_{(s)}$	$K_2 = \frac{1}{\sqrt{K_{s2}}} = 10^6$

2.c) Comme $K_1 > 10^3 \cdot K_2 \gg 1$ et que $K_2 > 10^3$, les deux réactions sont totales mais la réaction (1) a lieu avant (2) : on peut donc se servir de la réaction (2) (qui se traduit par un précipité rouge brique de chromate d'argent) pour repérer la fin de la réaction (1) et donc repérer la fin du dosage des ions chlorure par les ions argent (I).

3.a) À l'équivalence du dosage, $n_{Cl^- \text{ à titrer}} = n_{Ag^+ \text{ versés}}$, soit :

$$C_1 \cdot V_1 = C_{Ag} \cdot V_{AgE} \Leftrightarrow \boxed{C_1 = \frac{C_{Ag} \cdot V_{AgE}}{V_1} = \frac{0,025 \times 11,0}{5,0} = 5,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}}$$

3.b) $C_0 = 10 \cdot C_1 = 0,550 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

4) • Il y a précipitation du chlorure d'argent dès l'ajout de la première goutte de la solution de nitrate d'argent si $Q_i > K_{s1}$ avec $Q_i = \frac{[Ag^+]_i \cdot [Cl^-]_i}{C_{o2}}$; l'indice « i » (initial) faisant référence à la solution après avoir versé une goutte de nitrate d'argent dans la solution S_2 .

Volume total de la solution

$$V_{\text{bêcher}} + V_{\text{goutte}} = V_2 + V_{\text{goutte}} = V_1 + V + V_{\text{goutte}} = 5,0 + 0,50 + 0,05 = 5,55 \text{ mL}$$

• Lorsque la première goutte de nitrate d'argent est ajoutée, on a :

$$[Ag^+]_i = \frac{n_{Ag^+ \text{ ds 1 goutte}}}{V_{\text{bêcher}} + V_{\text{goutte}}} = \frac{C_{Ag} \cdot V_{\text{goutte}}}{V_{\text{bêcher}} + V_{\text{goutte}}} = \frac{0,025 \times 5,0 \cdot 10^{-2}}{5,5 + 5,0 \cdot 10^{-2}} = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[Cl^-]_i = \frac{C_2 \cdot V_{\text{bêcher}}}{V_{\text{bêcher}} + V_{\text{goutte}}} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_{\text{bêcher}} + V_{\text{goutte}}} = \frac{5,50 \cdot 10^{-2} \times 5,0}{5,5 + 5,0 \cdot 10^{-2}} = 4,96 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Alors : $Q_i = 1,1 \cdot 10^{-5} > K_{s1}$: il y a donc bien précipitation de $AgCl_{(s)}$ dès la première goutte de solution de nitrate d'argent versée.

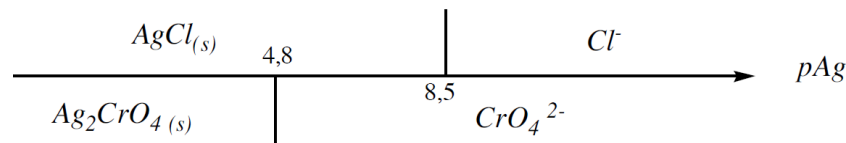
5) Dans les 5,5 mL de solution S_2 :

- $[Cl^-]_{S_2} = \frac{5,5 \cdot 10^{-2} \cdot 5,0}{5,5} = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et le précipité de $AgCl_{(s)}$ existe pour $Q_{1i} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]_{S_2} \geq K_{s1}$, soit :

$$\boxed{pAg^+ \leq pK_{s1} - pCl_{S_2} = 9,8 - 1,3 = 8,5}$$

- $[CrO_4^{2-}]_{S_2} = \frac{5,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,5}{5,5} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et le précipité de $Ag_2CrO_{4(s)}$ existe pour $Q_{2i} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]_{S_2} \geq K_{s2}$, soit :

$$\boxed{pAg^+ \leq \frac{1}{2} (pK_{s2} - pCrO_{4,S_2}^{2-}) = \frac{12 - 2,3}{2} = 4,8}$$



6) • Lorsque le précipité rouge brique apparaît : $Q_2 = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = K_{s2}$ avec $[CrO_4^{2-}] = \frac{n_{CrO_4^{2-},i}}{V_2 + V_{AgE}} = \frac{0,05 \times 0,5}{16,5} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

- On en déduit : $[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[CrO_4^{2-}]}} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (soit : $pAg^+ = 4,6$)

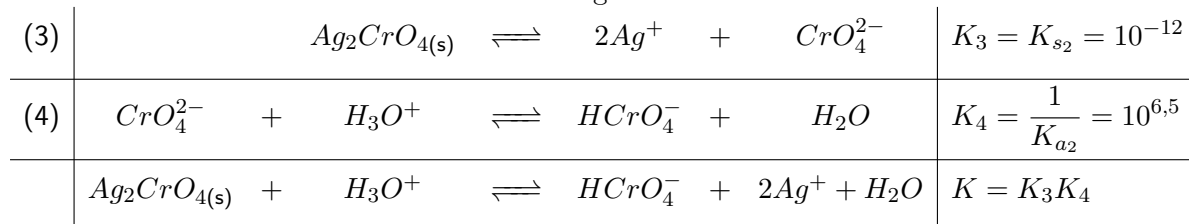
• On en déduit la concentration résiduelle en ions chlorure puisqu'on a aussi $Q_1 = K_{s1}$:

$$\boxed{[Cl^-] = \frac{K_{s1}}{[Ag^+]} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}}$$

• On peut dire que **le dosage est quantitatif** puisque $[Cl^-]_{\text{résiduel}} < \frac{[Cl^-]}{100}$: la (quasi)totalité des ion chlorure a été consommée lors du dosage.

7) • Le dosage ne peut être effectué en milieu basique car les ions Ag^+ précipitent avec les ions HO^- (la réaction de dosage n'est plus unique).

• Le dosage ne peut être effectué en milieu acide car l'ion chromate étant basique, sa consommation par H_3O^+ provoquerait le déplacement de l'équilibre de précipitation de $Ag_2CrO_{4(s)}$ et on observerait la dissolution du chromate d'argent :



Dès lors, la formation du précipité de chromate d'argent n'apparaîtrait que pour un large excès d'ions Ag^+ , et ne permettrait pas de repérer la fin du dosage des ions Cl^- .

Cl : on travaille en général dans un domaine de **pH** compris entre 6 et 10.