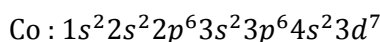


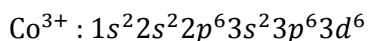
Corrigé exercice 4

COMPLEXES ION COBALT (III) – AMMONIAC

1) On écrit la configuration électronique du cobalt ($Z = 27$) :



On en déduit la configuration électronique de l'ion Co^{3+} (rappel : on retire d'abord les électrons 4s du cobalt neutre, plus faciles à arracher que les électrons 3d) :

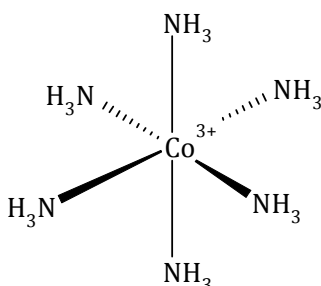


L'ion Co^{3+} possède donc **6 électrons de valence**. Pour acquérir la configuration électronique du gaz rare qui le suit dans la configuration électronique, **il peut accueillir 12 électrons supplémentaires** (4 pour compléter 3d, 2 pour 4s et 6 pour 4p). Ces 12 électrons peuvent être apportés par 6 doublets électroniques, c'est pourquoi on dit que

l'ion Co^{3+} possède 6 lacunes électroniques.

Chaque ligand NH_3 apportant un doublet, il faut 6 ligands NH_3 pour apporter 12 électrons. Dans le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, le cobalt a alors complété toutes ses lacunes et se retrouve entouré de 18 électrons externes.

Si on considère que seuls les électrons apportés par les ligands participent à la géométrie, alors la théorie VSEPR prévoit une géométrie octaédrique pour ce complexe :

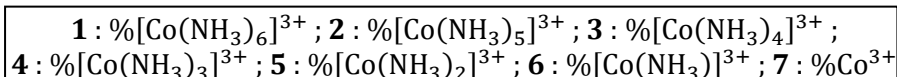


Le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

2) On rappelle que, pour chaque couple, le donneur prédomine là où la concentration en particule échangée, ici le ligand NH_3 , est la plus forte, à savoir pour les pNH_3 les plus faibles.

En d'autres termes, l'accepteur ne peut coexister avec une forte concentration de ligand, Co^{3+} se trouve donc nécessairement du côté des pNH_3 élevés.

D'où l'attribution des courbes :



3) On rappelle que les constantes de formation **successives** sont les constantes d'équilibre des équations chimiques :



Elles ont donc pour expression, selon la loi de Guldberg et Waage :

$$K_{fi} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_i]^{3+}}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_{i-1}]^{3+}[\text{NH}_3]}$$

Lorsque les courbes représentant deux complexes successifs se coupent (frontière de prédominance)

on a donc $K_{fi} = \frac{1}{[\text{NH}_3]_{fr}}$, d'où $\text{pNH}_3_{fr} = \log K_{fi}$.

couple	intersection des courbes	i	$\log K_{fi}$	K_{fi}
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	1 et 2	6	4,3	$10^{+4,3}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$	2 et 3	5	5,2	$10^{+5,2}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$	3 et 4	4	5,5	$10^{+5,5}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{3+}$	4 et 5	3	5,9	$10^{+5,9}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$	5 et 6	2	6,8	$10^{+6,8}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}/\text{Co}^{3+}$	6 et 7	1	7,2	$10^{+7,2}$

Les constantes de formation globales ($\text{Co}^{3+} + n\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{3+}$) s'obtiennent par :

$$\beta_n = K_{f1} \times \dots \times K_{fn}$$

$$\beta_1 = 10^{+7,2} ; \beta_2 = 10^{+14,0} ; \beta_3 = 10^{+19,9} ; \beta_4 = 10^{+25,4} ; \beta_5 = 10^{+30,6} ; \beta_6 = 10^{+34,9}$$

4) $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ est un sel ionique intégralement dissous (électrolyte fort). Pour bien poser le problème, on considère qu'on apporte les ions séparément.

Les concentrations **apportées** sont donc :

$$C_{\text{Co}^{3+}} = 2C_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 3C_0 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On apporte également une concentration C_{NH_3} , l'objectif de l'exercice étant de déterminer sa valeur.

On sait qu'à l'**équilibre**, $\text{pNH}_3 = 3,5$, donc :

$$[\text{NH}_3] = 10^{-\text{pNH}_3} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Une partie de l'ammoniac que l'on a apporté a été incorporée dans les complexes avec l'ion Co^{3+} . On utilise le graphe fourni pour lire les pourcentages des complexes majoritaires et en déduire leur concentration :

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} : 86\% \text{ de } C_{\text{Co}^{3+}}, \text{ soit } [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} : 14\% \text{ de } C_{\text{Co}^{3+}}, \text{ soit } [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} = 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Les autres complexes contenant de l'ammoniac sont négligeables, on le vérifie en calculant par exemple :

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}}{K_{f5}[\text{NH}_3]} \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \dots$$

La concentration de NH_3 qu'il a fallu **apporter** pour atteindre cet état d'équilibre s'obtient donc par bilan de matière de toutes les espèces qui contiennent de l'ammoniac, soit :

$$C_{\text{NH}_3} = 6 \times [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 5 \times [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+} + [\text{NH}_3] = 12,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Comme le volume est de $V_0 = 1,00 \text{ L}$, cela correspond à une quantité de matière d'ammoniac apportée de :

$$n_{\text{NH}_3} = C_{\text{NH}_3} V_0 = 12,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$