

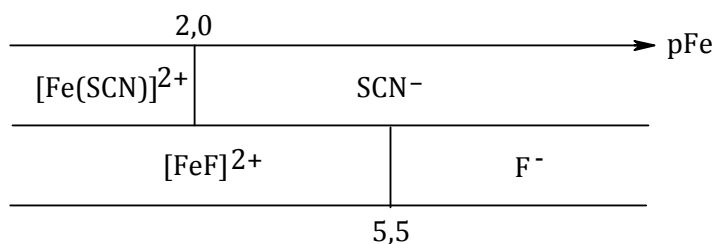
## Corrigé exercice 7

### COMPLEXES DU FER (III)

En lisant l'intégralité de l'énoncé, on remarque que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  peuvent se complexer avec deux ligands différents : l'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$  et l'ion fluorure  $\text{F}^-$ .

Il est donc judicieux de considérer  $\text{SCN}^-$  et  $\text{F}^-$  comme deux **accepteurs** de la particule commune  $\text{Fe}^{3+}$ , ce qui définit les couples donneurs/accepteurs  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}/\text{SCN}^-$  et  $[\text{FeF}]^{2+}/\text{F}^-$ .

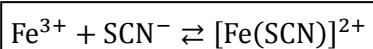
On peut alors tracer le diagramme de prédominance en abscisse pFe :



(les frontières de prédominance s'établissent en écrivant, par exemple,  $K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]}$ , soit à la frontière  $K_f = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]_{fr}}$ , d'où  $\text{pFe}_{fr} = + \log K_f$ )

1) On apporte l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  à  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (soit  $\text{pFe}_{\text{apporté}} = 3,0$ ) et l'ion  $\text{SCN}^-$  à  $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

a) L'équilibre de formation du complexe (de constante  $K_f = 100$ ) est :



b) Voir introduction de l'exercice ci-dessus

c) On peut tout d'abord remarquer que l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  étant en net défaut, la concentration de  $\text{SCN}^-$  ne peut que très peu varier. Ceci est compatible avec le fait que, puisqu'on ne peut que consommer  $\text{Fe}^{3+}$ , on aura  $\text{pFe}_{\text{équilibre}} > \text{pFe}_{\text{apporté}} = 3,0$ . On se retrouve nécessairement à l'équilibre dans le domaine de prédominance de  $\text{SCN}^-$ .

On peut donc postuler qu'à l'équilibre, à mieux de 5% près :

$$[\text{SCN}^-] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Soit  $x$  l'avancement volumique de la réaction de complexation, on trouve donc :

$$K_f = 100 = \frac{x}{(0,001 - x) \cdot 0,02}$$

$$\text{soit } 0,002 - 2x = x,$$

$$\text{d'où } x = \frac{0,002}{3} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve bien  $x \ll 2,0 \cdot 10^{-2}$  (à 3 % près), ce qui valide l'hypothèse.

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ pFe} = 3,5 \\ [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} &= 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On remarque que la concentration du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est suffisante pour donner une coloration rouge intense à la solution.

2) On apporte maintenant des ions fluorure à la concentration  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

a) Voir introduction de l'exercice

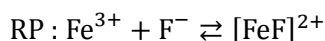
b) On remarque que les ions fluorure et le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  ont des **domaines de prédominance disjoints**. On peut en déduire que les ions fluorure vont détruire le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  au profit de  $[\text{FeF}]^{2+}$ , d'où la disparition de la coloration rouge.

Le problème à traiter correspond au mélange :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{de } \text{Fe}^{3+} : C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{de } \text{SCN}^- : C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{de } \text{F}^- : C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array} \right.$$

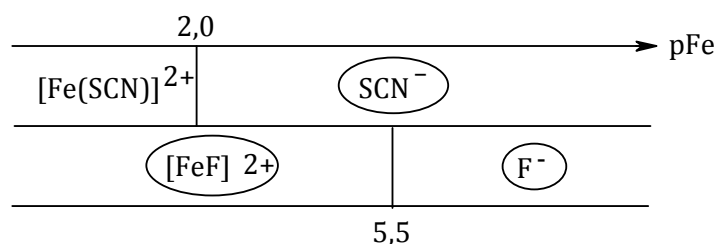
(NB : lorsque des questions s'enchaînent par des ajouts successifs, il est fortement déconseillé de repartir d'une situation d'équilibre, car les bilans de matière sont plus complexes et on risque d'enchaîner les erreurs d'arrondi ; repartir toujours d'espèces apportées).

La **réaction prépondérante** est la complexation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  avec les ions fluorure. On prévoit que cette réaction est **quasi-totale**. En effet,  $\text{pFe}_{\text{apporté}} = 3,0$  et les ions  $\text{F}^-$  étant en large excès, on terminera nécessairement dans leur domaine de prédominance, c'est-à-dire  $\text{pFe}_{\text{équilibre}} > 5,5$ .



En considérant cette réaction comme **totale**, on peut dire que la solution est équivalente au mélange :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{de } \text{SCN}^- : C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{de } \text{F}^- : C_{\text{F}^-} = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{de } [\text{FeF}]^{2+} : C_{\text{FeF}} = 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array} \right.$$



D'après le diagramme, on voit que toutes les espèces ont des domaines de prédominance compatibles. Par conséquent, on en déduit que cette situation est proche de l'état d'équilibre. Les espèces majoritaires devraient donc être à l'équilibre :  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{F}^-$  et  $[\text{FeF}]^{2+}$ .

On peut postuler que tous les équilibres que l'on peut maintenant écrire seront très peu avancés, et que les concentrations des espèces majoritaires resteront égales à :

$$[\text{SCN}^-] = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{F}^-] = 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{FeF}]^{2+} = 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Afin de vérifier cette hypothèse, il faut calculer les concentrations des espèces minoritaires.

$$K'_f = 10^{5,5} = \frac{0,1 \cdot 10^{-2}}{[\text{Fe}^{3+}] \times 0,9 \cdot 10^{-2}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ (valide)}$$

$$\text{On trouve donc : } \text{pFe} = 6,4(5)$$

De plus :

$$K_f = 100 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}}{3,5 \cdot 10^{-7} \times 2,0 \cdot 10^{-2}}$$

$$\boxed{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} \ll 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ (valide)}$$

Cette fois, on conclut que la concentration du complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 7,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est si faible qu'elle ne donne plus une coloration rouge perceptible à la solution.