

Corrigé exercice 12

TITRAGE PAR COMPLEXATION

1) On part d'une solution d'ions Cu^+ en absence de ligand. La courbe ②, qui vaut 100% initialement, est donc le pourcentage de Cu^+ . Puis on forme les complexes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ (courbe ③) et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (courbe ④) qui est l'espèce qui atteint environ 100% en excès d'ammoniac.

La courbe ①, qui présente un saut initial venant de $+\infty$ (absence d'ammoniac), puis un autre saut vers 3,3 mL, est la courbe $\text{pNH}_3 = f(V)$.

2) Détermination de K_{f1} et K_{f2} :

$K_{f1} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]}$: lorsque les courbes ② et ③ se coupent ($V = 1,0$ mL), on a $[\text{Cu}^+] = [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ et donc $\log K_{f1} = \text{pNH}_3$. On lit $\log K_{f1} = 5,8$ (attention à bien reporter la lecture sur la courbe ①). Donc :

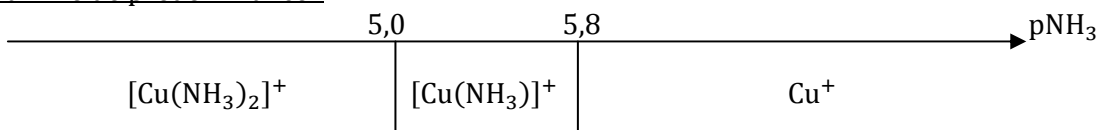
$$K_{f1} = 6,3 \cdot 10^5$$

De même, $K_{f2} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+[\text{NH}_3]}$: lorsque les courbes ③ et ④ se coupent ($V = 2,3$ mL), on a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+ = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ et donc $\log K_{f2} = \text{pNH}_3$. On lit $\log K_{f2} = 5,0$, soit :

$$K_{f2} = 1,0 \cdot 10^5$$

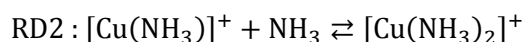
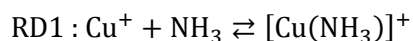
3) Calcul de pNH_3 en deux points particuliers

Diagramme de prédominance :



Analyse du dosage :

Les réactions de titrage quasi-totales sont :



Étant donnée la proximité des K_f , on s'attend à des dosages **simultanés**, ce qu'on vérifie en observant les courbes de répartition : le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ commence à se former pratiquement dès le début du dosage, le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ ne monte pas à 100% avant de redescendre...

L'unique équivalence décelable se produit donc lorsque les deux réactions de dosage sont achevées, il a donc fallu apporter deux équivalents d'ammoniac :

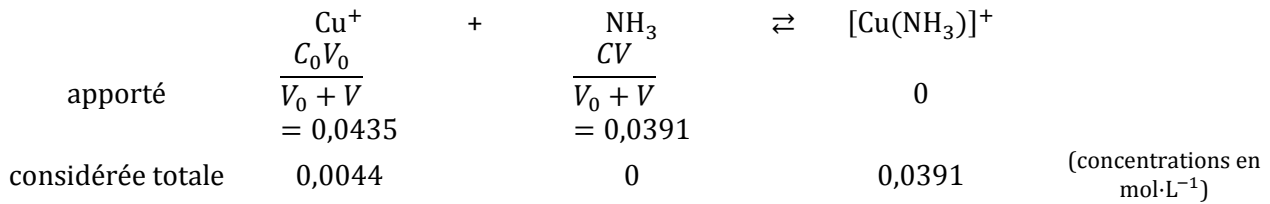
$$CV_e = 2C_0C_0 \Rightarrow V_e = \frac{2C_0V_0}{C} = 3,3 \text{ mL}$$

La courbe de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ atteint bien 100% en ce point et on a un saut de pNH_3 .

On peut également définir $V_{e1} = 1,7$ mL et $V_{e2} = V_e = 3,3$ mL, les deux équivalences de chaque titrage. Mais V_{e1} n'est pas accessible expérimentalement car les deux dosages sont simultanés.

Calcul de pNH_3 en $V = 1,5 \text{ mL} < V_{e1}$:

La RD1 est réaction prépondérante très avancée. On en fait le bilan de matière :

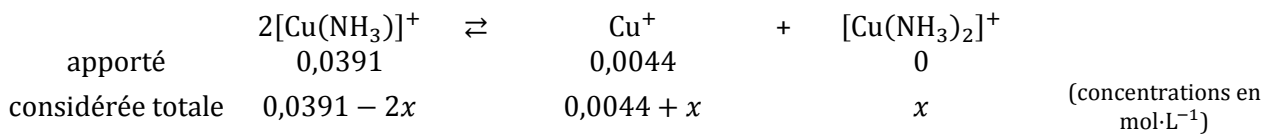


La solution est donc **équivalente à une solution où on aurait apporté** :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{Cu}^+} = 0,0044 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+} = 0,0391 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array} \right.$$

Selon le diagramme de prédominance, ce système est stable (correspond à un tampon de complexation). Cependant, le domaine de prédominance du complexe intermédiaire est très étroit ; on peut donc penser que sa réaction sur lui-même (dismutation) est assez avancée.

Ceci est confirmé car on voit sur la courbe de répartition qu'il se crée beaucoup de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ (environ 20%), on peut donc faire l'hypothèse que la RP peu avancée, mais non négligeable, est :



On en déduit x en résolvant

$$\frac{x(0,0044 + x)}{(0,0391 - 2x)^2} = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = 10^{-0,8} \Rightarrow x = 0,0076 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

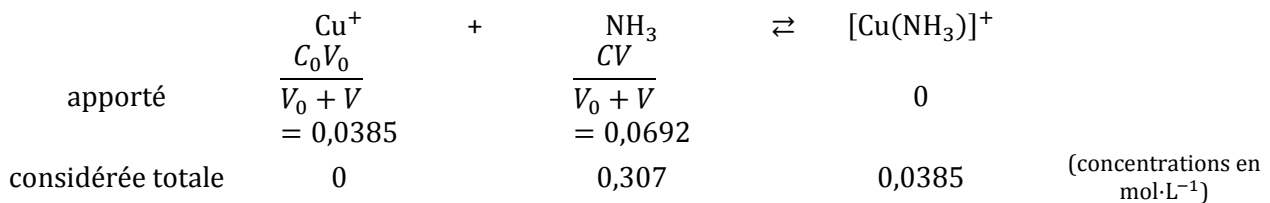
On a alors :

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^+] &= 0,0120 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (28\%)} \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+ &= 0,0239 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (55\%)} \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ &= 0,0076 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (17\%)} \\ [\text{NH}_3] &= \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Cu}^+]K_{f1}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll x \end{aligned}$$

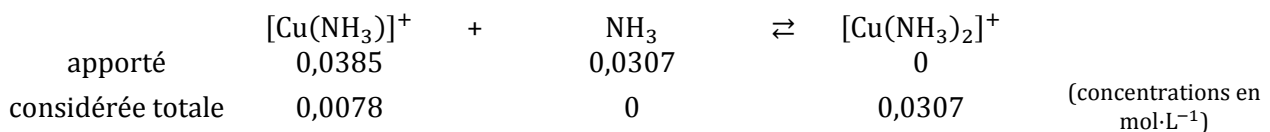
$$\boxed{\text{pNH}_3 = 5,5}$$

Calcul de pNH₃ en $V = 3,0 \text{ mL} < V_{e2}$:

La RD1 est la première RP très avancée. Puis il reste de l'ammoniac et la RD2 est la deuxième RP très avancée. On les considère toutes deux successivement comme totales :



Puis :



La solution est donc **équivalente à une solution où on aurait apporté** :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+} = 0,0078 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+} = 0,0307 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array} \right.$$

Ce système est stable, c'est un tampon de complexation.

Les réactions peu avancées que l'on peut écrire sont alors les dissociations spontanées des complexes, libérant de l'ammoniac, et la dismutation de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ donnant Cu^+ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$.

On va vérifier que ces équilibres sont tous négligeables et ne modifient pas les concentrations des deux complexes, espèces majoritaires.

Tout d'abord, on calcule $[\text{NH}_3] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+ K_{f2}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{pNH}_3 = 4,4$), qui est bien négligeable devant les concentrations des complexes.

Puis on déduit $[\text{Cu}^+] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{NH}_3] K_{f1}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cette concentration est négligeable devant celle de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$; il faut toutefois dire que la concentration de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ est plutôt de l'ordre de 0,0072 que de 0,0078 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ mais cela ne change rien au pNH_3 .

Par conséquent, si le but de l'exercice est essentiellement de déterminer pNH_3 et les pourcentages approximatifs (20% de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ et 80% de $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$), on peut s'arrêter là.

Si on souhaite par contre calculer les trois pourcentages avec précision, il faut avoir au moins deux chiffres significatifs fiables sur les concentrations des complexes. On résout donc (la RP est la dismutation du complexe) :

$$\frac{x(0,0307 + x)}{(0,078 - 2x)^2} = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = 10^{-0,8}$$