

I-Notion de complexe

I1- Structure moléculaire

▪ Définition :

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'une entité centrale métallique (atome ou ion) à laquelle sont **liés** des molécules ou anions appelés **ligands** .

► Un complexe est une espèce chargée ou neutre

▪ Exemples : $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, FeSO_4 , FeSO_4^+ , FeSCN^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$

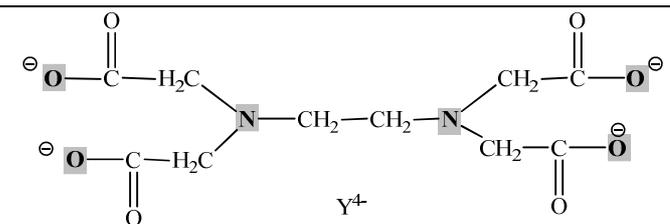
▪ Les ligands ; 1^{ère} approche

► Espèce capable d'assurer la liaison chimique avec le centre métallique : en général espèce nucléophile , susceptible d'apporter au moins un doublet électronique .

► Un ligand peut être un anion ou une molécule neutre . Dans le cas d'un anion , sa charge n'apparaît pas dans la formule du complexe . **Seule la charge globale du complexe est indiquée** .

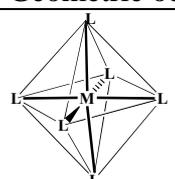
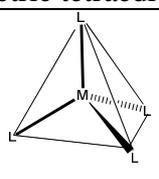
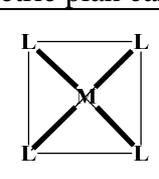
Exemple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$: Fe^{2+} et 6 CN^-

► Un ligand peut présenter un ou plusieurs sites de fixation sur le centre métallique : on parle respectivement de ligand monodentate ou polydentate .

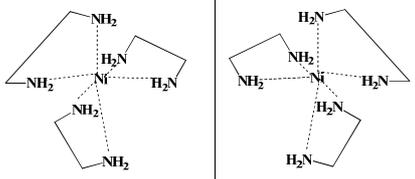
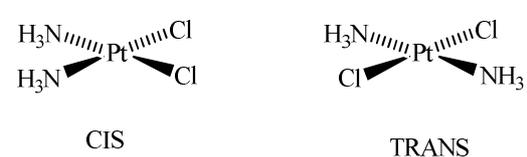
Ligand monodentate	Ligand bidentate	Ligand hexadentate
H_2O NH_3 NR_3 PPh_3 Cl^\ominus , F^\ominus , Br^\ominus , I^\ominus CN^\ominus CO	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ou en <i>Ethylènediamine ou 1,2-diaminoéthane</i> $-\text{OOC}-\text{COO}^-$: ou Ox $(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ <i>Ion oxalate</i>	 EDTA (<i>EthylèneDiamineTétraAcétate</i>)

I2- Structure géométrique .

La géométrie dépend de la **coordination** du complexe . Les cas les plus fréquents correspondent à 4 ou 6

6 liaisons M-Ligand	4 Liaisons M-Ligand	
Géométrie octaédrique	Géométrie tétraédrique	Géométrie plan carré
		
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ MgY^{2-}	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2$

Possibilité de stéréoisomères

$\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$: 2 énantiomères	$\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{NH}_3)_2$: 2 diastéréoisomères Plan carré
	

II-Complexes en solution aqueuse

II1-Synthèse

Un complexe peut être synthétisé en mélangeant une solution contenant l'ion métallique et une solution contenant le ou les ligands .

II2- Observations générales

espèces solubles \Rightarrow activité = $[] / C^\circ$ si solution très diluées

De nombreux complexes sont colorés \Rightarrow possibilité d'analyse par spectrophotométrie dans le visible (cf exemple)

II3- Constantes thermodynamiques caractéristiques

3a- Complexe à un seul ligand

constante de formation (globale) : constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe , notée β

	constante de formation (globale)	Constante de dissociation(globale)
Définition	constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe	constante d'équilibre de la réaction de dissociation du complexe
Notation	β	K_d
Exemple	$\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{CaY}^{2-}$ $\beta = \frac{[\text{CaY}^{2-}]\text{C}^\circ}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$	$\text{CaY}^{2-} = \text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-}$ $K_d = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CaY}^{2-}]\text{C}^\circ}$ <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">$K_d = \frac{1}{\beta}$</div>

3b-complexes à plusieurs ligands

On introduit alors deux types de constante : les constantes successives (notées K_{fi} , K_{di}) et les constantes globales (β_i , K_{di})

On note ML_n le complexe issu du cation métallique M^{n+} ; dans ce complexe le cation métallique central M^{n+} est entouré de n ligands L

	constante de formation successives	Constante de formation globale
Notation	K_{fi}	β_n
Définition	constante d'équilibre de la réaction $\text{ML}_{i-1} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_i$	constante d'équilibre de la réaction $\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$
Expression	$K_{fi} = \frac{[\text{ML}_i]\text{C}^\circ}{[\text{ML}_{(i-1)}][\text{L}]}$	$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]\text{C}^{\circ n}}{[\text{M}][\text{L}]^n}$
	$K_{fi} = \frac{\beta_i}{\beta_{(i-1)}}$	$\beta_n = \prod K_{fi}$

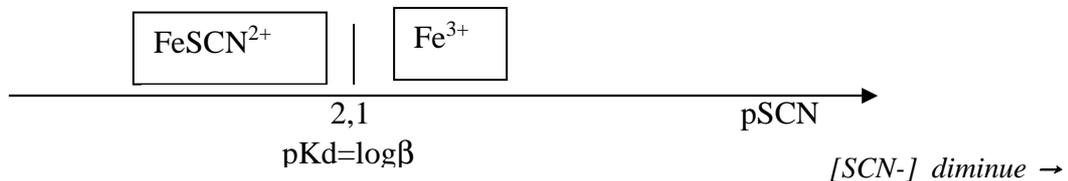
	constantes de dissociation successives	Constante de dissociation globale
Notation	K_{di}	K_{dn} ou K_d
Définition	constante d'équilibre de la réaction $\text{ML}_i \rightleftharpoons \text{ML}_{i-1} + \text{L} \rightleftharpoons$	constante d'équilibre de la réaction $\text{ML}_n \rightleftharpoons \text{M} + n\text{L}$
Expression	$K_{di} = \frac{1}{K_{fi}}$	$K_d = \frac{1}{\beta_n}$
		$\text{p}K_d = -\log K_d$

►► Application : **diagrammes de prédominance (en fonction de $pL = -\log([L]/C^{\circ})$)**

Exemple 1 : $FeSCN^{2+}$ (ion thiocyanatofer(III)) , $\log\beta=2,1$



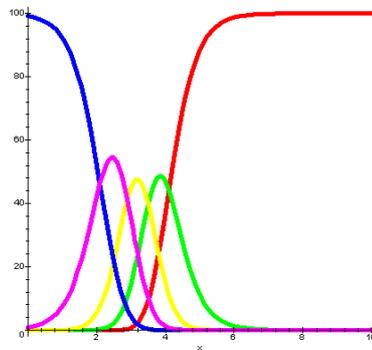
$$Kd = \frac{[Fe^{3+}][SCN^{-}]}{[FeSCN^{2+}]} \Rightarrow pSCN = pKd + \log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[FeSCN^{2+}]}\right)$$



Exemple 2 : Complexes aminés du cuivre

Dans le cas où il existe plusieurs complexes successifs , il faut considérer les réactions successives ..

On donne ci contre les courbes de distribution .
Représenter le diagramme de prédominance des espèces et déterminer les valeurs des constantes globales de formation β_2 , β_3 , β_4
Quelles sont les espèces qui peuvent prédominer sans être majoritaires ?



Les complexes aminés du cuivre ont pour formule générale $Cu(NH_3)_n^{2+}$ avec $n = 1, 2, 3$ ou 4

■ A partir des intersections des courbes de distribution fournies (avec en abscisse : pNH_3 !!.....) , on peut déterminer , justification

Par exemple Kf_2 : constante d'équilibre de la réaction $Cu(NH_3)^{2+} + NH_3 = Cu(NH_3)_2^{2+}$

$$\log Kf_2 = pNH_3 + \log\left(\frac{[Cu(NH_3)_2^{2+}]}{[Cu(NH_3)^{2+}]}\right)$$

A l'intersection des courbes relatives à $Cu(NH_3)_2^{2+}$ et $Cu(NH_3)^{2+}$, on a $pNH_3 = \log Kf_2$

■ Identification des courbes :

Moyen mémotechnique : lorsque pNH_3 augmente , la quantité de NH_3 diminue et alors l'espèce prédominante contient de moins en moins de NH_3

—	—	—	—	—
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$Cu(NH_3)_3^{2+}$	$Cu(NH_3)_2^{2+}$	$Cu(NH_3)^{2+}$	Cu^+
2,1	2,9	3,5	4,1	

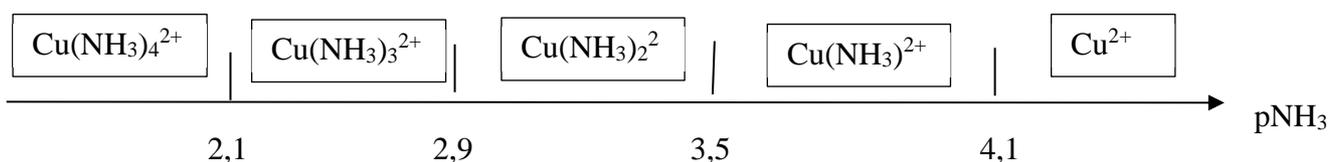
■ Enfin , les constantes globales de formation vérifient $\beta_n = \prod_{i=1}^n Kf_i$

$$\log\beta_1 = \log Kf_1 = 4,1$$

$$\log\beta_2 = \log Kf_1 + \log Kf_2 = 4,1 + 3,5 = 7,6$$

$$\log\beta_3 = \log Kf_1 + \log Kf_2 + \log Kf_3 = 4,1 + 3,5 + 2,9 = 10,5$$

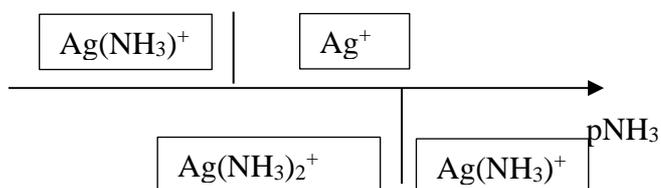
$$\log\beta_4 = \log Kf_1 + \log Kf_2 + \log Kf_3 + \log Kf_4 = 4,1 + 3,5 + 2,9 + 2,1 = 12,6$$



Les complexes intermédiaires peuvent prédominer mais ne peuvent pas être majoritaires

Exemple 3 : complexes amminés de Ag^+

$$\log K_{f1} = 3,3 \quad \log K_{f2} = 3,9$$



L'espèce $Ag(NH_3)^+$ est alors dans deux domaines disjoints : elle n'est pas stable. Elle donne lieu à une réaction à comparer à une réaction de dismutation ou d'amphotérisation



On néglige cette espèce (qui ne pourra pas être

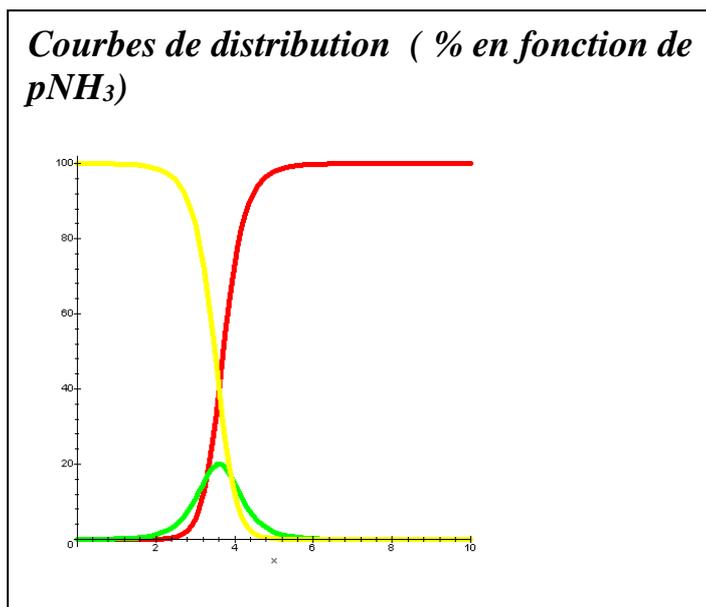
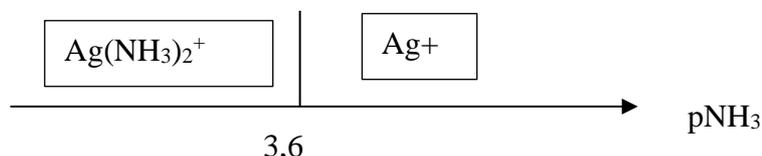
Predominante (cf graphe) et on établit le diagramme

En ne considérant que Ag^+ et $Ag(NH_3)_2^+$. Il sont liés par la réaction : $Ag(NH_3)_2^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2 NH_3$

Par application de la loi d'action des masses, on obtient

$$K^\circ = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} \quad \text{avec} \quad K^\circ = K_{d1}K_{d2} = 10^{-3,3-3,9} = 10^{-7,2}$$

on en déduit $2pNH_3 = -\log K^\circ + \log \left(\frac{[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+]} \right)$



Conclusion : dans le cas de plusieurs complexes successifs qui ne peuvent pas être majoritaires, la détermination de la composition d'une solution obtenue en mélangeant cation métallique et ligand s'avère complexe.

(En toute rigueur, il faut considérer toutes les réactions successives, introduire pour chacune un avancement volumique x_i et leur appliquer la loi d'action des masses : on obtient ainsi un système de n équations indépendantes à n inconnues qu'il suffit de résoudre ...)

Conséquence : pour éviter cela, on introduit généralement en très grand excès le ligand de façon à ne pouvoir considérer dans la modélisation du système que le complexe avec l'indice de coordination le plus grand et on travaille avec une réaction : la réaction de formation globale

II.4. Influence de la complexation sur les propriétés chimiques des cations métalliques.

■ Les réactions de complexation sont souvent quantitatives, ce qui fait qu'elles ne peuvent pas être négligées et sont utilisées pour déplacer d'autres réactions équilibrées.

Exemple :

Le produit anti-rouille commercialisé sous le nom de Rubigine/Anti rouille doit être utilisé comme détachant avant lavage ; c'est une solution aqueuse contenant de 3 à 5% d'acide oxalique et moins de 1% d'ammoniaque. Commenter et proposer une interprétation de son rôle de détachant.

On assimilera la rouille à l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$ (s). Les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ forment avec les ions ferriques Fe^{3+} un complexe de formule $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Lorsqu'on applique le produit anti-rouille, on observe : $Fe(OH)_3 + 3 C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons Fe(C_2O_4)_3^{3-} + 3 HO^-$

Par analogie la complexation peut être utilisée pour dissoudre les précipités métalliques (hydroxydes, sulfures ..)

■ La complexation affecte en particulier les propriétés redox, d'où les diagrammes E-pL.

Exemples classiques :

① possibilité de l'oxydation de l'or par l'eau régale (mélange de solution d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique) alors qu'il n'est pas oxydable par les deux solutions de façon isolée.

Solution d'acide chlorhydrique : seul oxydant possible : H^+ mais $E^\circ (H^+/H_2) > E^\circ (Au/Au^+)$: réaction non possible

Solution d'acide nitrique : deux oxydants potentiels H^+ et NO_3^- , on a $E^\circ (NO_3^-/NO) < E^\circ (Au/Au^+)$: toujours aucune réaction possible.

Quand on mélange les deux, les ions chlorure peuvent complexer Au^{3+} sous la forme $AuCl_4^-$, ce qui a pour effet de diminuer le potentiel standard du couple relatif à l'or et ainsi il devient inférieur à celui de NO_3^-/NO , d'où la possibilité d'oxydation.

Données

◆ Constantes globales de formation des complexes

$$\beta (AuCl_4^-) = 10^{22}$$

◆ Potentiels standard redox $E_1^\circ (H^+/H_2) = 0,00 \text{ V}$ $E_2^\circ (NO_3^-/NO) = 0,96 \text{ V}$

$E_3^\circ (Au^+/Au) = 1,68 \text{ V}$ $E_4^\circ (Au^{3+}/Au) = 1,50 \text{ V}$ $E_5^\circ (Au^{3+}/Au^+) = 1,41 \text{ V}$

② stabilisation du cuivre au degré d'oxydation +I en présence de ligand (NH_3 ou Cl^-)

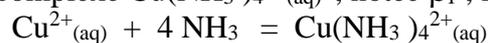
Usuellement, les sels de cuivre sont éliminés d'un milieu organique par lavage avec une solution aqueuse ammoniacale. On étudie le diagramme E-p NH_3 afin de déterminer sous quelle forme le cuivre se trouve dans ce type de solution. On ne considère que les espèces suivantes :



Ce diagramme est établi pour une concentration totale en cuivre égale à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, à une température fixée à 298 K .

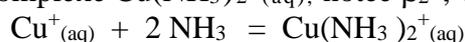
1 Attribuer à chacun des domaines, repérés par une lettre de **A** à **D**, une des espèces du cuivre ci-dessus considérées. Justifier votre réponse par un calcul de nombre d'oxydation.

2 Sachant que la frontière verticale entre les domaines **A** et **B** vaut $pNH_3 = 3,15$, en déduire la valeur de la constante de formation globale du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}(aq)$, notée β_1 , liée à l'équilibre suivant :



Déterminer les valeurs des pentes des segments de droite (1), (2) et (3).

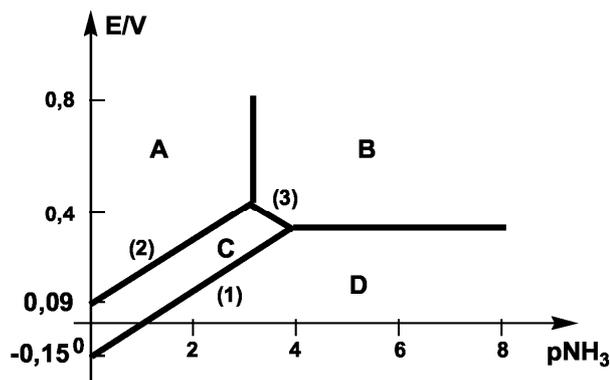
3 La lecture de l'ordonnée à l'origine du segment de droite (1) donne $-0,15 \text{ V}$. En déduire la valeur de la constante de formation globale du complexe $Cu(NH_3)_2^+(aq)$, notée β_2 , liée à l'équilibre suivant :



4 Calculer, à 298 K , le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac, NH_3 , de concentration molaire voisine de 1 mol.L^{-1} . Justifier les approximations éventuelles.

5 Sous une pression partielle en dioxygène fixée à $0,2 \text{ bar}$, en déduire le potentiel du couple O_2/H_2O dans cette solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire de 1 mol.L^{-1} .

6 En déduire, sous quelle forme se trouvent les ions du cuivre en solution aqueuse lors du traitement d'une phase organique par une solution aqueuse d'ammoniac à la concentration de 1 mol.L^{-1} .



1- Dans un premier temps il est nécessaire de déterminer le degré d'oxydation du cuivre dans les différentes espèces (cf tableau ci-dessous)

Dans le diagramme E-pNH₃ fourni, lorsqu'on se déplace selon les potentiels croissants, le degré d'oxydation du cuivre augmente et les domaines correspondant à des espèces au degré d'oxydation différents sont séparés par une frontière non verticale.

Ainsi on peut dire que le domaine **D** (le plus bas) correspond au degré d'oxydation le plus faible : Cu

Les domaines les plus haut (**A et B**) correspondent aux espèces de degré d'oxydation maximal, c'est-à-dire aux espèces de degré d'oxydation + II : Cu²⁺, Cu(NH₃)₄²⁺

Par élimination le domaine **C** ne peut correspondre alors qu'au cuivre au degré d'oxydation + I, soit Cu(NH₃)₂⁺

Pour placer les espèces au degré d'oxydation + II, il faut déterminer les domaines de prédominance en fonction de pNH₃. Pour cela il faut considérer la réaction de formation du complexe



Le complexe ne peut devenir espèce prédominante que si la concentration en ammoniac est suffisante : ainsi la concentration en complexe ne peut augmenter que si la concentration en ammoniac augmente, ce qui équivaut à pNH₃ diminue : Cu(NH₃)₄²⁺ est placé à gauche de Cu²⁺

Conclusion :

Domaine	A	B	C	D
Espèce	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	Cu ²⁺	Cu(NH ₃) ₂ ⁺	Cu
do(Cu)	+ II	+ II	+ I	0

2. La constante globale de formation s'écrit :

$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \quad \text{soit} \quad \log \beta = \log \left(\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) + 4 \text{pNH}_3$$

La frontière entre les domaines A et B ([Cu²⁺] = [Cu(NH₃)₄²⁺]) correspond alors à $\log \beta = 4 \text{pNH}_3$. On en déduit

$$\log \beta = 12,6$$

Pour déterminer les valeurs des pentes, il suffit d'écrire les demi-réactions électrochimiques

Droite	Demi-réaction électrochimique	Pente
(1)	Cu(NH ₃) ₂ ⁺ + e → Cu + 2 NH ₃	$\frac{0,06}{1} * 2 = 0,12$
(2)	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺ + e → Cu(NH ₃) ₂ ⁺ + 2 NH ₃	$\frac{0,06}{1} * 2 = 0,12$
(3)	Cu ²⁺ + 2 NH ₃ + e → Cu(NH ₃) ₂ ⁺	$-\frac{0,06}{1} * 2 = -0,12$

3) Il faut exprimer le potentiel standard du couple Cu(NH₃)₂⁺ / Cu ; on procède à une décomposition de la réaction électrochimique associée à ce couple :





On a alors $-F E^\circ (\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}) = -F E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) + RT \ln \beta_2$

Soit à 25°C $E^\circ (\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}) = E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) - 0,06 \log \beta_2$

Par ailleurs le potentiel de Nernst du couple $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}$ s'exprime selon

$$E = E^\circ (\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}) + 0,06 \log ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] / \text{C}^\circ) + 0,12 \text{pNH}_3$$

Ainsi ordonnée à l'origine = $E^\circ (\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}) + 0,06 \log (C / C^\circ)$

Soit $0,06 \log \beta_2 = E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}) - \text{ordonnée à l'origine} - 0,06 \log (C / C^\circ)$

$$\boxed{\log \beta_2 = 11,2}$$

4) Pour la solution d'ammoniacque, la RP admet pour équation bilan



Hypothèse : RP peu avancée, alors $\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pKb} + \text{pC})$

A.N. $C = 1 \text{ mol/L}^{-1}$, $\text{pOH} = 0,5$, $\text{pKb} = 2,35$ et $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11,65$

$\text{pH} > \text{pKa} + 1$: on se trouve dans le domaine de prédominance de la base donc l'hypothèse est bien vérifiée.

D'autre part $\text{pH} > 7,5$: l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable

$$\boxed{\text{pH} = 11,6}$$

Remarque : ce calcul n'est pas rigoureusement correct car pour des concentrations élevées (1 mol/L), on ne peut plus confondre activité et concentration

5. Pour le couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$, le potentiel de Nernst s'exprime, à 25°C, selon

$$E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) - 0,06 \text{pH} + \frac{0,06}{4} \log \left(\frac{P(\text{O}_2)}{P^\circ} \right)$$

Avec $\text{pH} = 11,7$ et $p(\text{O}_2) = 0,2 \text{ bar}$ $\boxed{E(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 0,52 \text{ V}}$

6. La condition $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol/L}$ équivaut à $\text{pNH}_3 = 0$.

Le point de coordonnées $\text{pNH}_3 = 0$ et $E = 0,52 \text{ V}$ se trouve dans le domaine A :

Le cuivre est donc transformé en $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

③ E-pL de l'or : cf sujet 3 dans les révisions de solutions aqueuses (extrait Mines -Ponts PSI 2009)

Annexe : Détermination de la stoechiométrie du complexe cuivre (II) -EDTA par spectrophotométrie: Méthode de Job

L'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) est un tétraacide organique que l'on note H_4Y . L'ion éthylènediaminetétraacétate est donc représenté par Y^{4-} . Cet ion est un ligand organique qui, en solution aqueuse, forme des complexes avec de nombreux ions métalliques. On se propose de présenter la méthode de Job, qui permet de déterminer le nombre de ligands au sein d'un complexe. On étudie le cas de la formation du complexe cuivre (II) - EDTA:



On note β , la constante d'équilibre de cet équilibre de complexation. Une solution de sulfate de cuivre (II) est une solution bleue pâle dont la couleur devient beaucoup plus intense lorsqu'on ajoute une solution de sel disodique de l'EDTA (Na_2H_2Y) car il se forme le complexe CuY_n^{2-4n} .

Protocole expérimental:

On dispose d'une solution de sulfate de cuivre (II) et d'une solution de sel disodique de l'EDTA de concentrations identiques $c = 0,02 \text{ molL}^{-1}$. Dans différents béchers, on réalise les mélanges indiqués ci-dessous et on mesure l'absorbance A de la solution à 747 nm .

Tableau 1

Volume x de H_2Y_2 cm^3	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volume $(10-x)$ de Cu^{2+} cm^3	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Absorbance A du mélange	0,130	0,285	0,419	0,588	0,690	0,884	0,696	0,508	0,346	0,102	0

Hypothèse : l'EDTA introduit se retrouve entièrement sous forme d'ions Y^{4-} et de complexe CuY^{2-4n} .

On note ϵ_1 et ϵ_2 les coefficients d'absorption molaires des ions Cu^{2+} et CuY_n^{2-4n} , x le volume en cm^3 de solution de Na_2H_2Y introduit dans le mélange, C_1 et C_2 les concentrations respectives des ions Cu^{2+} et CuY_n^{2-4n} , C_Y la concentration des ions Y^{4-} non complexés dans le mélange et enfin l la longueur de la cuve.

1) À quelle condition peut-on écrire que l'absorbance de la solution mesurée à $\lambda = 747 \text{ nm}$ est $A = (\epsilon_1 C_1 + \epsilon_2 C_2) l$?

2) On pose $A' = \epsilon_1 C l$. Préciser la nature d'une solution dont l'absorbance est A' . A l'aide du tableau 1, déterminer la valeur numérique de A' .

3) On pose $\Omega = (\epsilon_2 - \epsilon_1) C_2 l$. Montrer que l'on peut mettre Ω sous la forme : $\Omega = A - A' \frac{10-x}{x}$

4) Compléter le tableau 1 en indiquant sur la copie la valeur de Ω pour chacune des dix valeurs de x . Représenter directement sur la copie le graphe des variations de Ω en fonction de x (axe horizontal: 1 cm^3 pour une unité de Ω et axe vertical : 10 cm^3 pour une unité de Ω).

III.5) Compte tenu de la définition de Ω , la condition

$$\frac{d\Omega}{dx} = 0 \text{ est équivalente à } \frac{dc_2}{dx} = 0.$$

À partir de l'écriture de la constante d'équilibre de l'équilibre (1) et à l'aide des grandeurs n , x , C_1 et C_2 , montrer que, en notant x_0 la valeur de x pour laquelle $\frac{dC_2}{dx} = 0$, il existe une relation simple entre n et x_0 .

Utiliser cette relation et le graphe tracé à la question précédente pour déterminer la valeur de n intervenant dans l'équilibre de complexation.

1- Pour que l'absorbance –qui vérifie la loi de Beer-Lambert- puisse prendre l'expression souhaitée , il faut considérer une solution contenant les ions cuivriques avec une concentration C_1 et le complexe avec une concentration C_2 .

2- A' s'identifie à l'absorbance d'une solution d'ions cuivriques Cu^{2+} de concentration C . il s'agit donc du premier « mélange » , $x=0$

$$A' = 0,130$$

3- Juste après le mélange , la concentration en ions cuivriques s'exprime selon : $C_{2,ini} = \frac{(10-x)C}{10}$

Ensuite il se forme du complexe ; la conservation de l'élément cuivre conduit alors à $[Cu^{2+}] + [CUY^{2-4n}] = C_{2,ini}$ soit avec les notations imposées par l'énoncé $C_1 + C_2 = C_{2,ini}$

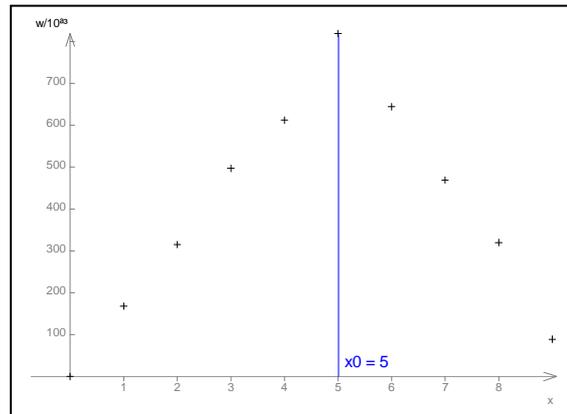
On obtient alors :

$$A = \varepsilon_1 \left[\frac{10-x}{10} C - C_2 \right] \ell + \varepsilon_2 C_2 \ell \quad \text{soit} \quad A = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \ell C_2 + \varepsilon_1 \frac{10-x}{10} C \ell = \Omega + A' \frac{10-x}{10}$$

On retrouve l'expression de l'énoncé

III4-

x	A	Ω
0	0.13	0
1	0.285	0.168
2	0.419	0.315
3	0.588	0.497
4	0.69	0.612
5	0.884	0.819
6	0.696	0.644
7	0.508	0.469
8	0.346	0.320
9	0.102	0.89



5-En utilisant les notations de l'énoncé , l'application de la LAM conduit à $\beta = \frac{C_2}{C_1 C_Y^n}$

On a alors $C_2 = \beta C_1 C_Y^n$

En tant que constante d'équilibre , β ne dépend que de la température ; elle est donc indépendante de la variable x .

$$\frac{dC_2}{dx} = \beta \frac{d(C_1 C_Y^n)}{dx} = \beta C_Y^n \frac{dC_1}{dx} + \beta C_1 [n C_Y^{n-1} \frac{dC_Y}{dx}] = \beta C_Y^{n-1} \left[C_Y \frac{dC_1}{dx} + n C_1 \frac{dC_Y}{dx} \right]$$

Par ailleurs , on a $C_1 + C_2 = C(10-x)/10$ d'où $\frac{dC_1}{dx} + \frac{dC_2}{dx} = -\frac{C}{10}$

d'autre part si on écrit la conservation en Y , on obtient $C_Y + n C_2 = xC/10$

$$D'où \quad \frac{dC_Y}{dx} + n \frac{dC_2}{dx} = \frac{C}{10}$$

En reportant dans l'expression précédente , on obtient :

$$\frac{dC_2}{dx} = \beta C_Y^{n-1} \left[C_Y \left(-\frac{C}{10} - \frac{dC_2}{dx} \right) + n C_1 \left(\frac{C}{10} - n \frac{dC_2}{dx} \right) \right]$$

$$\frac{dC_2}{dx} \left(\frac{1}{\beta C_Y^{n-1}} + C_Y + n^2 C_1 \right) = -\frac{C C_Y}{10} + \frac{n C_1 C}{10}$$

La condition $dC_2/dx = 0$ s'écrit finalement $C_Y = n C_1$ soit $n C_1 = \left(\frac{x C}{10} - n C_2 \right) \Leftrightarrow n \frac{10-x}{10} C = \frac{x C}{10} \Leftrightarrow n(10-x) = x$

la valeur x_0 pour laquelle $dC_2/dx = 0$ vérifie $n = \frac{x_0}{10-x_0}$

Or $dC_2/dx = 0$ revient à chercher la valeur de x pour laquelle Ω est maximale .

Sur le graphe , on voit que Ω est maximale pour $x_0 = 5$.

Par conséquent $n = 1$