

TP13 – Méthodes physiques pour l'étude de complexes



Déterminer la stœchiométrie d'un complexe

Travail préparatoire (expérience 1)

- En considérant la transformation comme totale, compléter le bilan de matière dans les situations limites suivantes : Fe^{2+} en excès, Fe^{2+} et L dans les proportions stœchiométriques, ou L en excès :

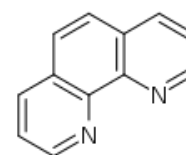
	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+	$n \text{L}(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{FeL}_n^{2+}(\text{aq})$
Introduit	$c_0(1-y)$		$c_0 y$		0
Final lorsque Fe^{2+} est en excès (a)					
Final si proportions stœchiométriques					
Final lorsque L est en excès (b)					

- A quelle condition sur y , le fer est-il en excès ? Même question pour avoir le ligand en excès ?
- En supposant que seul le complexe absorbe, exprimer l'absorbance de la solution dans les cas (a) et (b).
- Tracer la courbe $A = f(y)$ et montrer que l'absorbance de la solution passe par un maximum quand :

$$n = \frac{y_{\max}}{1 - y_{\max}}$$

1. Détermination de la formule d'un complexe par spectrophotométrie

Le complexe dont la formule est à déterminer est obtenu par association de l'ion fer(II) et de l'orthophénantroline (représentée ci-contre), qui sera ici notée L. La formation globale du complexe est décrite par l'équation de réaction :



Le but de la manipulation est de déterminer la valeur de n .

Les solutions fournies ont la même concentration $c_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: il s'agit de la concentration en ions Fe^{2+} pour l'une et en ligand L pour l'autre.

- ✓ Réaliser les 11 solutions décrites dans le tableau suivant (volume total toujours égal à 10 mL). On notera y le rapport de la concentration apportée en ligand sur la concentration c_0 .

Solution	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{\text{Fe}^{2+}}$ (mL)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
V_{L} (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
y	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Absorbance											

- ✓ Déterminer la longueur d'onde de travail.
- ✓ Mesurer l'absorbance de chacune des solutions en utilisant la même cuve pour toutes les mesures. La cuve sera rincée entre chaque mesure d'abord avec de l'eau, puis avec la solution à y introduire.

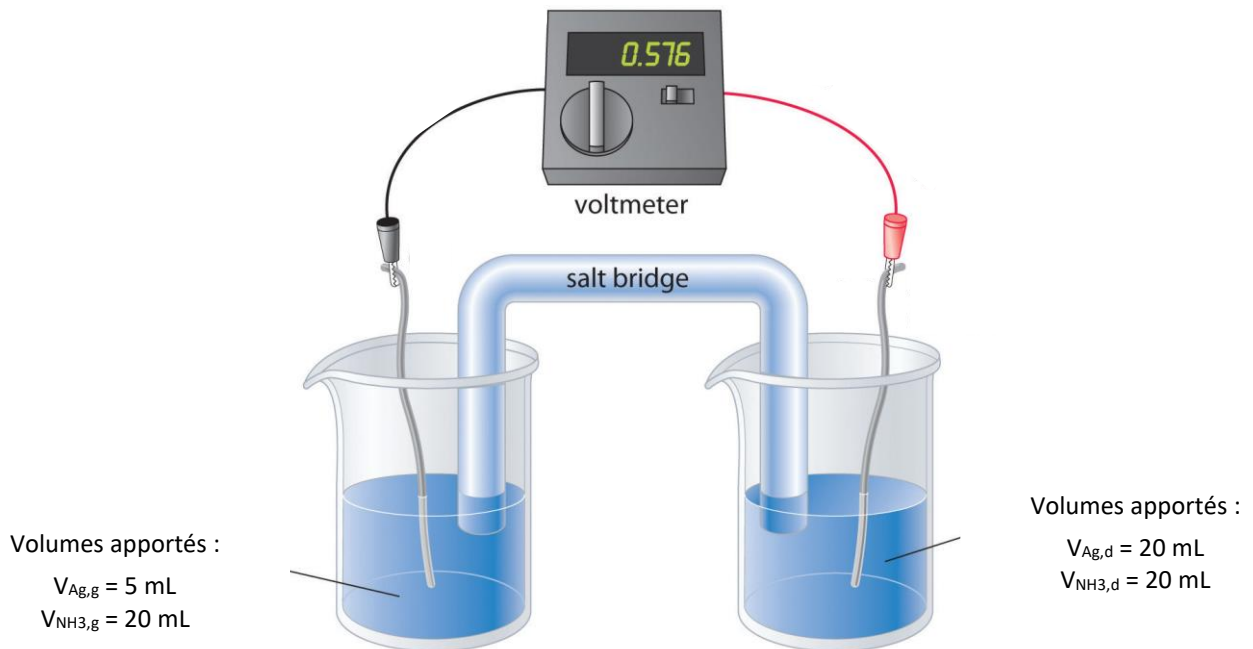
Hypothèses :

- Il ne se forme qu'un seul complexe FeL_n^{2+} .
 - A la longueur d'onde de travail, seul le complexe FeL_n^{2+} absorbe.
 - La formation du complexe est supposée quantitative.
- ✓ Montrer que $n = \frac{y_{max}}{1-y_{max}}$ où y_{max} est la valeur de y lorsque l'absorbance est maximale.
 - ✓ Le complexe formé est-il chiral ?

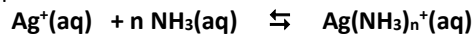
2. Détermination de la formule du complexe par la réalisation d'une pile de concentration

Une pile dans laquelle un même couple est mis en jeu dans les deux compartiments, mais à des concentrations différentes, est appelée pile de concentration. Dans une telle cellule électrochimique, la différence de potentiel est liée au rapport des concentrations dans les demi-piles.

La pile de concentration étudiée ici met en jeu le couple $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$.



Dans les deux compartiments, une complexation intervient. Celle-ci est associée à l'équation de réaction :



Cette complexation engendre des concentrations différentes pour l'ion argent(I) dans les deux compartiments.

Hypothèses :

- Il ne se forme qu'un seul complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+$.
- La formation du complexe est supposée quantitative.
- L'ammoniac est introduit en grand excès.

Dans le cadre des hypothèses formulées, la différence de potentiel s'écrit : $e = 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]_d}{[\text{Ag}^+]_g} \right)$

- ✓ Calculer les concentrations apportées en ion argent et en ammoniac dans les deux compartiments (solutions mères : nitrate d'argent à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et ammoniac à $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- ✓ En déduire les expressions, à l'équilibre chimique, des concentrations résiduelles en ions argent dans chaque compartiment.
- ✓ En déduire la valeur de n .