

Corrigé exercice 12

COMPLEXES DE L'ION MANGANÈSE (II) AVEC LES IONS OXALATE

1) Frontière de prédominance **pour le couple** $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]/\text{Mn}^{2+}$:

On exprime la constante caractérisant ce couple dans un cas d'équilibre général :

$$K_{f1} = \frac{[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]}{[\text{Mn}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}$$

À la frontière, on a $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)] = [\text{Mn}^{2+}]$, donc :

$$K_{f1} = \frac{1}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{fr}}$$

Finalement :

$$p\text{C}_2\text{O}_4_{fr} = \log K_{f1}$$

Pour le couple $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}/[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$, on procède de même pour montrer :

$$p\text{C}_2\text{O}_4_{fr} = \log K_{f2}$$

Mais attention, dans les relations précédentes, il s'agit bien des constantes de formations **successives** K_{f1} et K_{f2} . Or l'énoncé fournit les constantes de formation globales des complexes.

Note : Se référer au document du cours pour les définitions des constantes de formations successives ou globales d'un complexe.

Pour l'incorporation du premier ligand, formation globale ou successive se confondent : $K_{f1} = \beta_1$.

Par contre, on doit calculer K_{f2} sachant que $\beta_2 = K_{f1}K_{f2}$ (la réaction de formation globale étant la somme des réactions de formation successives). On trouve donc :

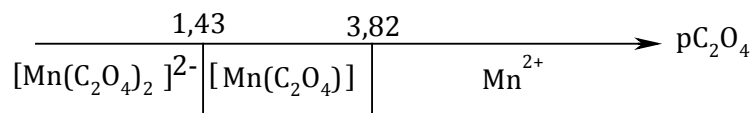
$$K_{f2} = \frac{\beta_2}{K_{f1}} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

Finalement :

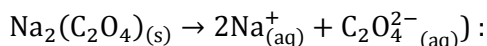
$$\text{couple } [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]/\text{Mn}^{2+} : p\text{C}_2\text{O}_4_{fr} = \log \beta_1 = 3,82$$

$$\text{couple } [\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}/[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)] : p\text{C}_2\text{O}_4_{fr} = \log \beta_2 - \log \beta_1 = 5,25 - 3,82 = 1,43$$

D'où le diagramme de prédominance :



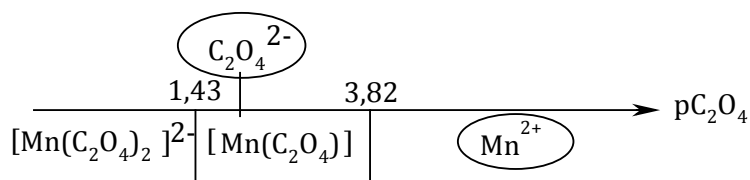
2) On calcule tout d'abord les concentrations apportées en ions intervenant dans le problème (les réactions rigoureusement totales de dissolution étant $\text{Mn}(\text{SO}_4)_{(s)} \rightarrow \text{Mn}_{(aq)}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$ et



$$\begin{cases} C_{\text{Mn}^{2+}} = \frac{n_1}{V_0} = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{n_2}{V_0} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

On constate que cette concentration en ligand correspond, en échelle logarithmique, à $p\text{C}_2\text{O}_4_{\text{apporté}} = -\log C_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,70$.

On place les espèces apportées sur le diagramme de prédominance :



(l'ion oxalate est la particule échangée, on indique donc que son apport correspond à une position sur l'axe des abscisses à $pL_{\text{apporté}} = 1,70$).

On voit sur le diagramme que le système apporté est loin de l'état d'équilibre (Mn^{2+} ne peut prédominer lorsque $pL = 1,70$) : il doit donc se produire une complexation très avancée entre $C_2O_4^{2-}$ et Mn^{2+} :



Remarque : cette complexation ne peut que consommer le ligand et augmenter pL. On est donc sûr que le complexe $[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ sera minoritaire à l'équilibre... Il ne faut donc surtout pas envisager $Mn^{2+} + 2C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ comme réaction quasi-totale, bien que sa constante β_2 soit supérieure à β_1 .

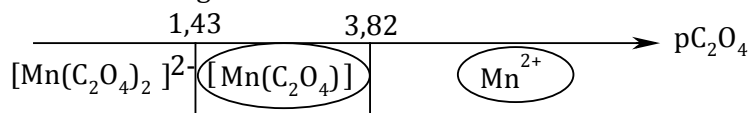
La réaction conduit nécessairement à un état d'équilibre chimique car les réactifs sont des solutés. On fait le bilan de matière de la réaction quasi-totale :

	Mn^{2+}	+	$C_2O_4^{2-}$	=	$[Mn(C_2O_4)]$	
apportées	0,040		0,020		0	
bilan de la réaction quasi- totale	0,020		0 (traces)		0,020	(concentrations en mol·L ⁻¹)

Les concentrations d'équilibre des espèces majoritaires sont donc :

$$\boxed{[Mn^{2+}] = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [Mn(C_2O_4)] = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

On visualise cette situation sur le diagramme :



On vérifie alors que toutes les autres espèces sont en concentration négligeable :

$pC_2O_4 = 3,82$ car on se situe à la frontière de prédominance, donc :

$$\boxed{[C_2O_4^{2-}] = 10^{-3,82} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

De plus :

$$\boxed{[Mn(C_2O_4)_2]^{2-} = \beta_2 \cdot [Mn^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2 = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Ces deux concentrations sont bien négligeables.