

Corrigé exercice 13

COMPLEXATIONS COMPÉTITIVES DE L'ION THIOSULFATE

1) Le ligand $S_2O_3^{2-}$ est commun aux deux complexes : c'est la particule échangée commune aux deux diagrammes de prédominance.

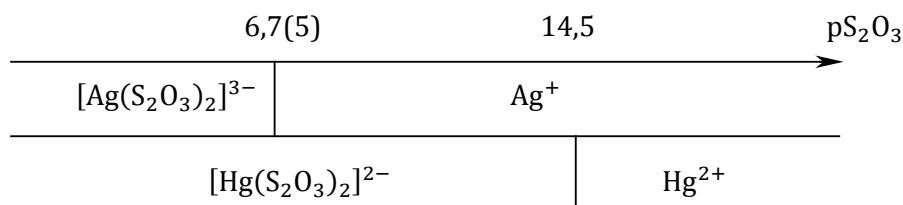
Dans chaque couple il y a deux particules échangées et le complexe intermédiaire n'existe pas. Les couples $[ML_2]/M$ sont caractérisés par leur constante de formation globale, qui a pour expression générale à l'équilibre :

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2}$$

À la frontière de prédominance, $[ML_2] = [M]$; on peut donc trouver la concentration du ligand à la frontière :

$$\beta_2 = \frac{1}{[L]_{fr}^2} \Rightarrow [L]_{fr} = \frac{1}{\sqrt{\beta_2}} \Rightarrow \boxed{pL_{fr} = \frac{1}{2} \log \beta_2}$$

D'où le diagramme demandé (chaque complexe prédomine pour les pL bas, c'est-à-dire lorsque la solution est riche en ligand) :



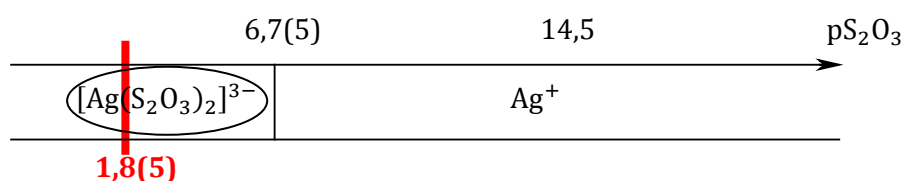
2) On calcule les concentrations apportées en ion Ag^+ (issu de la solution de $AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$) et en ligand $S_2O_3^{2-}$ (issu de la solution de $K_2(S_2O_3) \rightarrow 2K^+ + S_2O_3^{2-}$) :

$$\begin{cases} C_{Ag^+} = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,0080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{S_2O_3^{2-}} = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

Cette concentration apportée correspond à un pS_2O_3 _{apporté} de l'ordre de 2... ce qui appartient au domaine de prédominance du complexe. En l'absence d'ions mercuriques, la seule réaction très avancée à considérer est la formation quasi-totale du complexe $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$:

	Ag^+	+	$2S_2O_3^{2-}$	\rightleftharpoons	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$\beta_2 = 10^{13,5} \gg 1$
concentrations apportées	0,0080		0,0300		0	
bilan	0 (traces)		0,0140		0,0080	(concentrations en mol·L ⁻¹)

Notons que la concentration en ligand correspond alors à $pS_2O_3 = 1,8(5)$, ce qui est bien largement dans le domaine de prédominance du complexe. Il est donc cohérent de dire que $[Ag^+]$ est négligeable.



Conclusion :

Concentrations des espèces majoritaires :

$$\boxed{\begin{aligned} [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} &= 0,0080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] &= 0,0140 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } p\text{S}_2\text{O}_3 = 1,8(5) \end{aligned}}$$

On calcule la concentration résiduelle en Ag^+ grâce à l'expression de β_2 :

$$\beta_2 = \frac{0,0080}{[\text{Ag}^+] \cdot (0,0140)^2}$$

On trouve :

$$\boxed{[\text{Ag}^+] = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

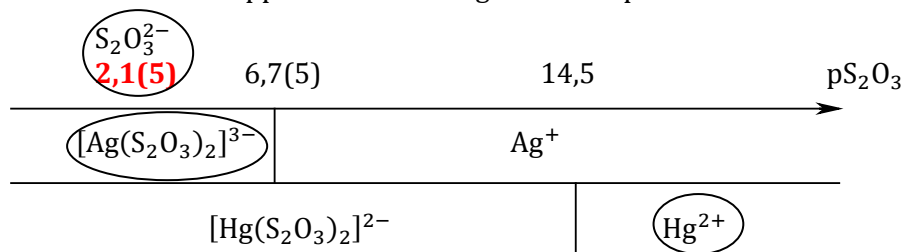
Cette concentration est bien totalement négligeable devant celle des espèces majoritaires.
Le résultat est valide.

3) On reprend la solution précédente (en négligeant les ions Ag^+) et on, ajoute une autre solution contenant des ions Hg^{2+} ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$), ce qui a pour effet de **diluer les espèces précédentes**, et d'apporter l'ion Hg^{2+} .

On calcule donc avec soin les concentrations apportées, en tenant compte de ce changement de volume :

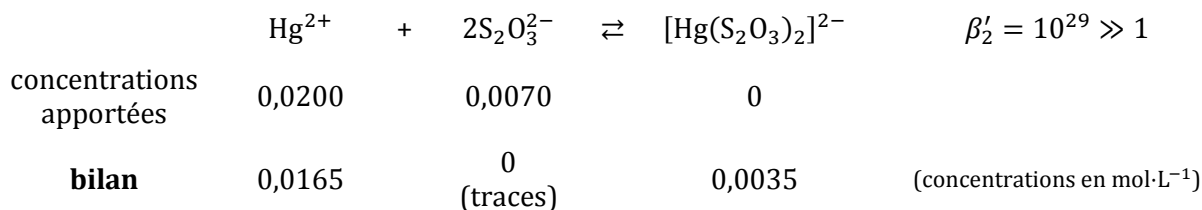
$$\left\{ \begin{aligned} C_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} &= 0,0080 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times \frac{V_1+V_2}{V_1+V_2+V_3} = 0,0040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} &= 0,0140 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times \frac{V_1+V_2}{V_1+V_2+V_3} = 0,0070 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (} p\text{S}_2\text{O}_3 = 2,1(5)) \\ C_{\text{Hg}^{2+}} &= \frac{C_3 V_3}{V_1 + V_2 + V_3} = 0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned} \right.$$

On peut traduire cette situation apportée sur un diagramme de prédominance :

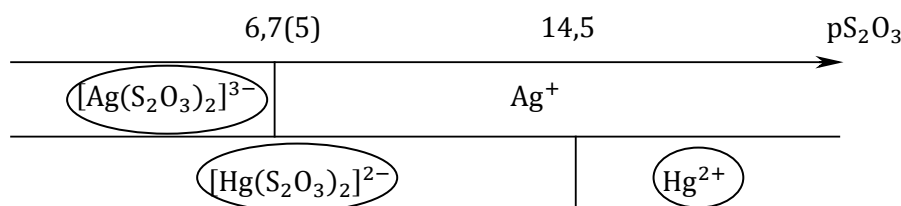


On constate sur le diagramme que la situation est instable. Hg^{2+} ne peut coexister ni avec le ligand ni avec le complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

On écrit d'abord la réaction que l'on pense la plus favorable. Comme **le ligand est le meilleur donneur de lui-même** (c'est l'équivalent de H_3O^+ en acido-basicité de Brønsted), la réaction est :



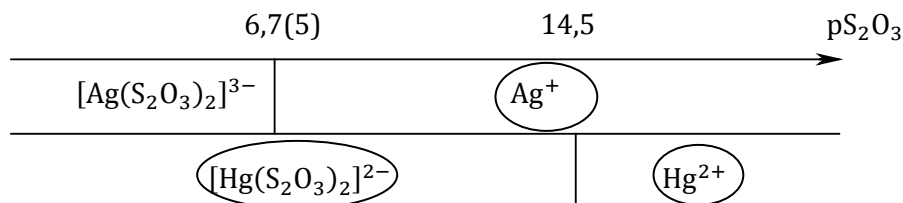
On reporte cette nouvelle situation sur le diagramme de prédominance :



Le diagramme de prédominance montre que les ions mercuriques restants ne peuvent coexister avec le complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$: les domaines de prédominance sont **disjoints**. Ils vont donc le détruire au profit du complexe plus stable $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$, selon la réaction :

	Hg^{2+}	+	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	\rightleftharpoons	$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$	+	Ag^+	
concentrations précédentes	0,0165		0,0040		0,0035		0	
bilan	0,0125		0 (traces)		0,0075		0,0040	(concentrations en mol·L ⁻¹)

D'après le diagramme de prédominance, les espèces sont maintenant compatibles, il n'y a plus de domaines disjoints :



Les concentrations d'équilibre sont donc :

$$\begin{aligned} [\text{Hg}^{2+}] &= 0,0125 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-} &= 0,0075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Ag}^+] &= 0,0040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Les concentrations des espèces minoritaires se calculent en utilisant les constantes appropriées...

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \sqrt{\frac{[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}}{\beta'_2 \cdot [\text{Hg}^{2+}]}} = 2,4 \cdot 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien négligeable devant $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$.

$$\text{pS}_2\text{O}_3 = -\log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 14,6$$

On est en présence d'un tampon de complexation avec une légère prédominance de l'accepteur Hg^{2+} .

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} = \beta_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 = 7,3 \cdot 10^{-19} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

... ce qui vérifie sans problème l'hypothèse que cette espèce est négligeable. On est très loin de sa frontière de prédominance :

