

## TD : Equilibres de complexation

### Exercice 1 : Diagrammes de prédominance et de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion $\text{Cu}^{2+}$

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  donne avec le ligand  $\text{NH}_3$  4 complexes. On donne à  $25^\circ\text{C}$   $\log\beta_1 = 4,1$  ;  $\log\beta_2 = 7,6$  ;  $\log\beta_3 = 10,5$  et  $\log\beta_4 = 12,6$ .

- 1) Donner l'expression des constantes globales de dissociation en fonction des concentrations des différentes espèces et en fonction des constantes globales de formation.
- 2) Donner l'expression des constantes successives de dissociation en fonction des concentrations des différentes espèces et en fonction des constantes globales de formation. Déterminer numériquement les différents  $\text{pK}_{\text{di}}$ .
- 3) Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces en fonction de  $\text{pNH}_3$ . Conclusion ?
- 4) Un logiciel de simulation permet de tracer les diagrammes de distribution des différentes espèces (voir cours figure 1). Identifier chacune des courbes et retrouver les valeurs des différents  $\text{pK}_{\text{di}}$ .

### Exercice 2 : Diagrammes de prédominance et de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion $\text{Ag}^+$

L'ion  $\text{Ag}^+$  donne avec le ligand  $\text{NH}_3$  2 complexes :  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$   $\text{pK}_{\text{d1}} = 3,3$  et  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$   $\text{pK}_{\text{d2}} = 3,9$ .

- 1) Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces en fonction de  $\text{pNH}_3$ .
- 2) En déduire que l'un des complexes se dismute et déterminer la constante de la réaction de dismutation.
- 3) Un logiciel de simulation permet de tracer les diagrammes de distribution des différentes espèces (voir cours figure 2).
  - a) Identifier chacune des courbes et retrouver les valeurs des différents  $\text{pK}_{\text{di}}$ .
  - b) Expliciter la valeur trouvée pour  $\text{pNH}_3$  à l'intersection des courbes des ions  $\text{Ag}^+$  et  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

### Exercice 3 : Prévion des réactions de complexation

#### 1) Compétitions entre deux liqands :

Etape 1 : Dans un tube à essai contenant une solution orangée de chlorure de fer(III), on ajoute quelques gouttes d'une solution incolore de thiocyanate de potassium : la solution prend une teinte rouge-sang.

Etape 2 : Ajoutons au mélange précédent une solution incolore d'oxalate de sodium : la solution vire du rouge au vert-pâle.

**Justifier les réactions observées dans les deux étapes de l'expérience ci -dessus (on écrira les équations bilans des différentes réactions mises en jeu et on calculera leur constante d'équilibre).**

#### Données :

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  donnent avec l'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$  le complexe rouge  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  ( $\text{pK}_{\text{da}} = 2,1$ ).

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  donnent avec l'ion oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  le complexe vert  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$  ( $\text{pK}_{\text{db}} = 9,4$ ).

#### 2) Compétition entre deux entités centrales:

Soit une solution contenant l'ion thiocyanatocuivre(II) :  $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$  ( $\text{pK}_{\text{dc}} = 1,7$ ) . On ajoute goutte à goutte, à cette solution du chlorure de fer(III). La couleur de la solution vire du vert au rouge. Le justifier sachant que pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$   $\text{pK}_{\text{db}} = 2,1$ .

### Exercice 4 : Apparition d'un complexe coloré

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  donnent avec l'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$  le complexe rouge  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  ( $\log\beta = 2,1$ ).

On dispose d'une solution contenant l'ion fer(III) de concentration initiale  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  et on considère que la coloration rouge est perceptible à partir de  $[[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-5,5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1) Calculer la concentration en ions  $\text{SCN}^-$  lorsqu'il y a apparition de la couleur rouge.
- 2) Déterminer le nombre de moles d'ions thiocyanate qu'il a fallu introduire dans 100 mL de solution pour voir apparaître la coloration rouge.

### Exercice 5 : Destruction d'un complexe par ajout d'acide

On veut détruire à 99%, avec de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (acide fort), une solution de complexe  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  de concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1) Donner l'équation de la réaction entre l'acide fort et le complexe et calculer la constante d'équilibre de la réaction. Conclure.
- 2) Quelle quantité minimale d'acide nitrique faut-il ajouter à 1 L de solution, pour réaliser cette destruction. On supposera négligeable l'effet de dilution.
- 3) Pour quel pH, le complexe sera-t-il détruit à 99%.

Données :

$$\text{pKd}_{g2}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 7,2 \quad \text{pKa}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$$

### Exercice 6 : Complexations compétitives de l'ion mercure

L'ion  $\text{Hg}^{2+}$  donne avec les ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$ , un complexe tétracoordiné de constante de formation globale  $\beta_4$  :  $\log(\beta_4) = 21,7$ ; il donne avec les ions cyanure  $\text{CN}^-$ , un complexe également tétracoordiné de constante de formation  $\beta'_4$  :  $\log(\beta'_4) = 42,5$ .

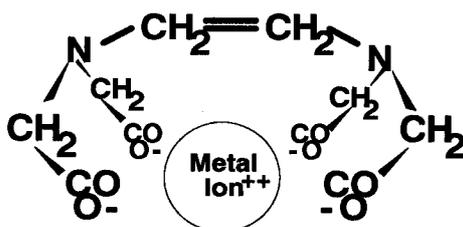
- 1) Ecrire les équations globales de formation de ces deux complexes. Quel est le complexe le plus stable ?
- 2) On mélange 50 mL d'une solution de nitrate de mercure(II) à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  à 50 mL de solution de thiocyanate de potassium à  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer la composition du mélange obtenu à l'équilibre.
- 3) A la solution obtenue en 2 on ajoute 100 mL de solution de cyanure de potassium à  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Quelle est la composition de la solution finale à l'équilibre?

### Exercice 7 : Complexations compétitives du ligand EDTA

Soit une solution dans laquelle, à l'état initial :  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Ba}^{2+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . On ajoute de l'EDTA, noté  $\text{Y}^{4-}$ . On donne les constantes de dissociation des complexes  $[\text{FeY}]^-$  ( $\text{pK}_d = 20$ ) et  $[\text{BaY}]^{2-}$  ( $\text{pK}'_d = 7,5$ ).

Calculer les diverses concentrations à l'équilibre pour :

- 1)  $[\text{Y}^{4-}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- 2)  $[\text{Y}^{4-}]_0 = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .



Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) chelates a metal ion