

TD : Equilibres de complexation

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

L'ion Cu^{2+} donne avec le ligand NH_3 4 complexes. On donne à 25°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 pK_{di} .
- 3) Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces en fonction de 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 pK_{di} .

Exercice 2 : Diagrammes de prédominance et de distribution des complexes de l'ammoniac avec l'ion Ag^+

L'ion Ag^+ donne avec le ligand 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 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 pK_{di} .
 - b) Expliciter la valeur trouvée pour pNH_3 à l'intersection des courbes des ions 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 Fe^{3+} donnent avec l'ion thiocyanate SCN^- le complexe rouge $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ ($\text{pK}_{\text{da}} = 2,1$).

Les ions 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 thiocyanatocuire(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 Fe^{3+} donnent avec l'ion thiocyanate 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 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 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 Hg^{2+} donne avec les ions thiocyanate SCN^- , un complexe tétracoordiné de constante de formation globale β_4 : $\log(\beta_4) = 21,7$; il donne avec les ions cyanure CN^- , un complexe également tétracoordiné de constante de formation β'_4 : $\log(\beta'_4) = 42,5$.

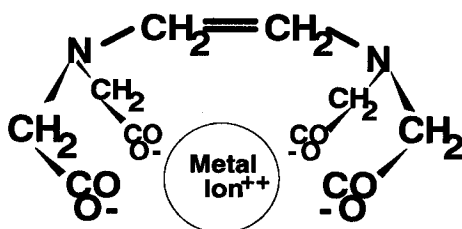
- 1) Ecrire les équations globales de formation de ces deux complexes. Quel est le complexe le plus stable ?
- 2) On mélange 50 mL d'une solution de nitrate de mercure(II) à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à 50 mL de solution de thiocyanate de potassium à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer 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 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