

**Ex-SA2.1 Complexes successifs et domaines de prédominance (1)** On considère un métal  $M$ , pouvant faire trois complexes avec un ligand  $L$  :  $ML$ ,  $ML_2$  et  $ML_3$ .

On donne les  $pK_{Di}$  successifs des complexes  $ML_i$  :

$$pK_{D1} = 7,0 ;$$

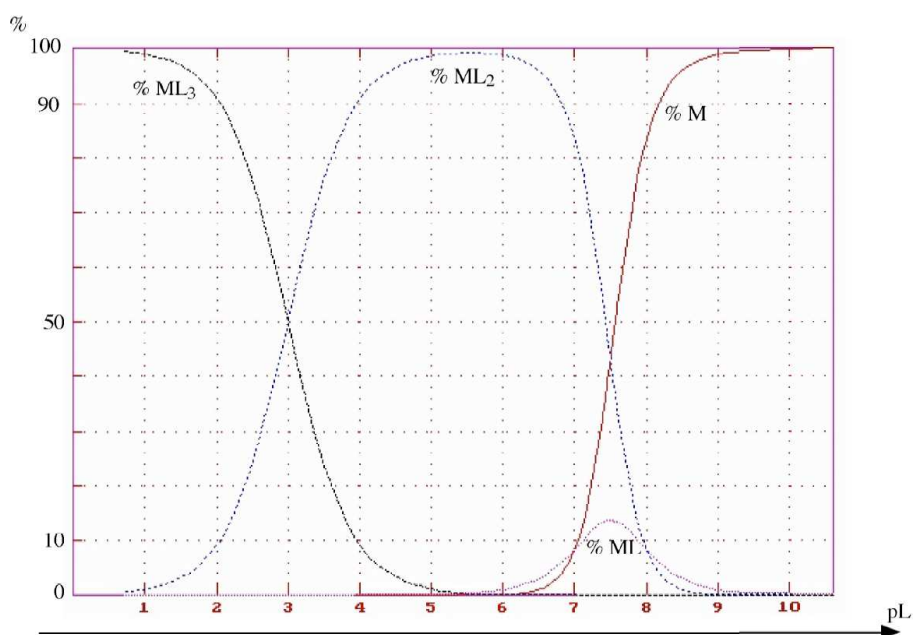
$$pK_{D2} = 8,0 ;$$

$$pK_{D3} = 3,0 .$$

1) Sur un axe gradué en  $pL$ , donner les domaines de prédominance des différentes espèces contenant  $M$ .

Que dire au sujet de  $ML$ ? Rectifier alors les résultats, et proposer les nouveaux domaines de prédominance.

2) Vérifier vos résultats sur le graphe ci-contre.



**Ex-SA2.2 Complexes successifs et domaines de prédominance (2)** On considère l'ion  $Cu^{2+}$ , pouvant faire quatre complexes avec le ligand ammine  $NH_3$  :  $Cu(NH_3)^{2+}$ ,  $Cu(NH_3)_2^{2+}$ ,  $Cu(NH_3)_3^{2+}$  et  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ .

Les  $pK_{Di}$  globaux des complexes  $Cu(NH_3)_i^{2+}$  sont :

$$pK_{D1} = 4,2 ;$$

$$pK_{D2} = 7,6 ;$$

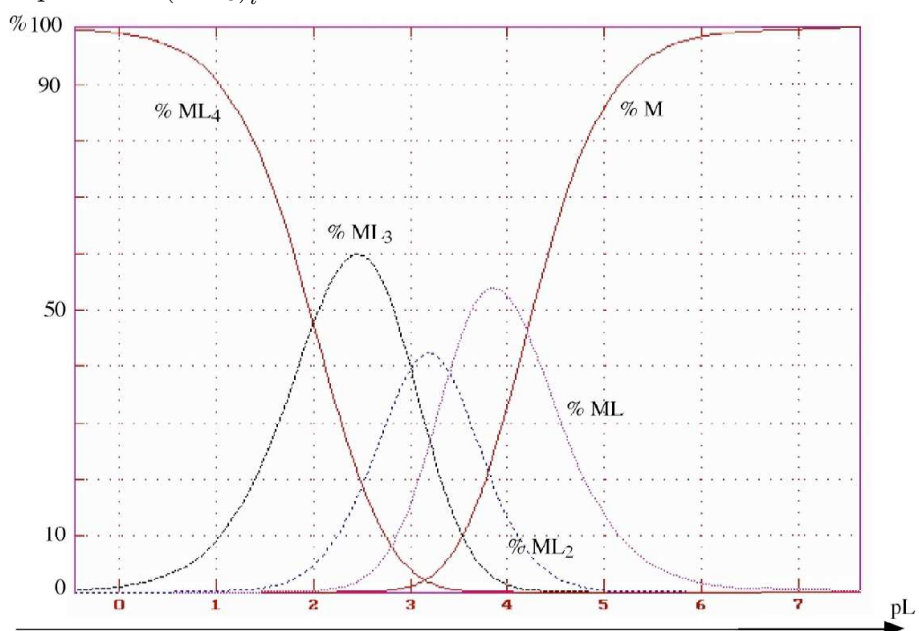
$$pK_{D3} = 10,6 ;$$

$$pK_{D4} = 12,6$$

1) Sur un axe gradué en  $pL$ , donner les domaines de prédominance des différentes espèces contenant  $Cu^{2+}$ .

2) Vérifier vos résultats sur le graphe ci-contre.

(Pour des raisons de lisibilité,  $M$  symbolise  $Cu^{2+}$ , et  $L$  symbolise  $NH_3$ ).



**Ex-SA2.3 Complexes thiosulfate-argent** [C20/770]

On s'intéresse aux complexes formés par les ions argent  $Ag^+$  avec les ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  de formule  $Ag(S_2O_3)_i^{(2i-1)-}$  avec  $i = 1, 2$  et  $3$ .

1) Nommer les différents complexes.

2) Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces en fonction de  $pS_2O_3^{2-} = -\log([S_2O_3^{2-}])$

3) On considère une solution contenant initialement les ions argent à la concentration  $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On verse une solution de thiosulfate de sodium ( $2Na^+, S_2O_3^{2-}$ ). À l'équilibre,  $pS_2O_3^{2-} = 3,0$ .

Déterminer la concentration de toutes les espèces en solution à l'équilibre.

**Données :** constantes *successives* de formation des complexes à  $25^\circ K$  :  $K_{f1} = 10^{8,8}$  ;  $K_{f2} = 10^{4,7}$  et  $K_{f3} = 10^{0,7}$ .

**Ex-SA2.4** Les ions  $Fe^{3+}$  donnent avec l'ion thiocyanate  $SCN^-$  le complexe rouge  $Fe(SCN)^{2+}$  ( $\log \beta = 2, 1$ ).

Sachant que la coloration rouge est perceptible à partir de  $[Fe(SCN)^{2+}] = 10^{-5,5} \text{ mol.L}^{-1}$ , et que  $[Fe^{3+}]_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , calculer la concentration d'ions thiocyanate lorsqu'il y a apparition de la couleur.

**Ex-SA2.5** Soit le complexe  $Ag(NH_3)_2^+$  ( $\log \beta_2 = 7, 2$ ). À  $10 \text{ mL}$  d'une solution de  $AgNO_3$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute de l'ammoniaque à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer le volume d'ammoniaque à ajouter pour avoir l'équivalence ; puis les différentes concentrations à l'équivalence.

**Ex-SA2.6** L'ion cuivre II ( $Cu^{2+}$ ) donne avec l'ion tartrate, noté  $T^{2-}$ , les différents complexes  $CuT_n^{2(n-1)-}$  dont les constantes (globales) de formation valent :

n	1	2	3	4
$\log \beta_n$	3,2	5,1	4,8	6,5

Déterminer les diagrammes de prédominance des différents complexes, l'axe étant gradué en  $pT = -\log[T^{2-}]$ . Que constate-t-on pour  $CuT_3^{4-}$  ?

**Ex-SA2.7**

1) À  $100 \text{ mL}$  de  $Cu(NO_3)_2$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  on ajoute  $4 \text{ mL}$  d'ammoniac aqueux à  $10 \text{ mol.L}^{-1}$ . Interpréter le changement de couleur de la solution et calculer l'état final.

2) À la solution ainsi obtenue, on ajoute  $10 \text{ mL}$  de  $Na_3HY$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . On observe un nouveau changement de couleur. Que s'est-il passé ? calculer l'état final.

*Données :* pour  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  :  $\log \beta_4 = 12, 6$  ; et pour  $CuY^{2-}$  :  $\log \beta = 19$ .

**Ex-SA2.8 Complexations compétitives entre deux ions métalliques**

L'ion thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  forme de nombreux complexes avec des cations métalliques.

Avec l'ion  $Ag^+$ , le complexe formé est  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  de constante *globale* de formation  $\beta_2$  ; avec  $\log \beta_2 = 13, 5$ .

Avec l'ion  $Hg^{2+}$ , le complexe formé est  $[Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$  de constante *globale* de formation  $\beta'_2$  ; avec  $\log \beta'_2 = 29$ .

1) On mélange  $20 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate d'argent de concentration  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $30 \text{ mL}$  d'une solution de thiosulfate de potassium de concentration  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Quelle est la composition de la solution à l'équilibre ?

2) À la solution précédente, on ajoute  $50 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate de mercure (II) de concentration  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Déterminer la composition de la nouvelle solution à l'équilibre. (**Indication :** il faut partir avec un état initial ou on mélange  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$  et  $S_2O_3^{2-}$  et calculer des états d'équilibres successifs en utilisant la méthode de la réaction prépondérante.)

**Rép :**

1)  $[S_2O_3^{2-}] = 0,014 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = 0,008 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[Ag^+] = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

2)  $[Ag^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[Hg^{2+}] = 1,25 \cdot 10^{-2}$  ;  $[Hg(S_2O_3)_2]^{2-} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[S_2O_3^{2-}] = 2,44 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = 7,5 \cdot 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$