

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 :

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

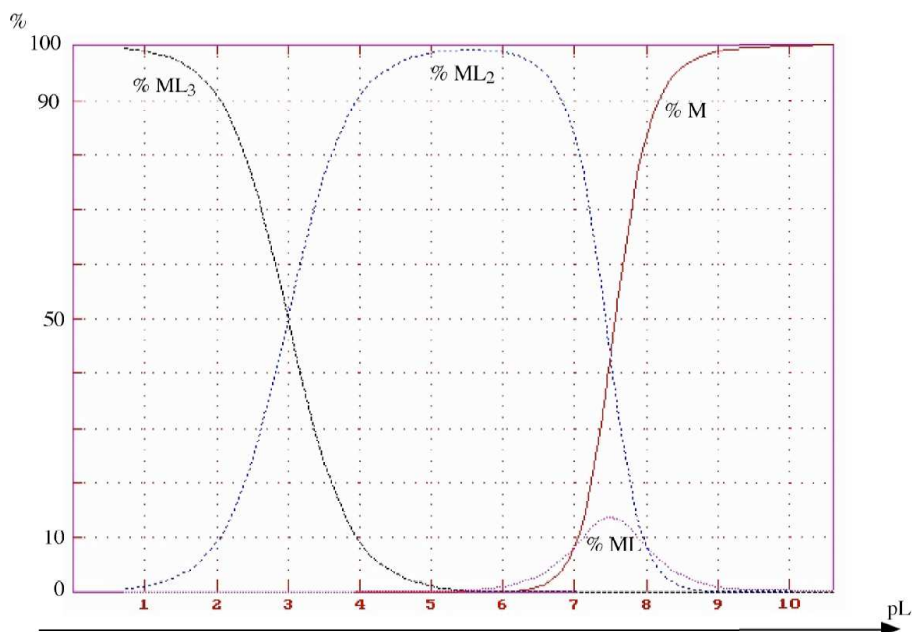
$$pK_{D2} = 8,0 ;$$

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

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 :

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

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

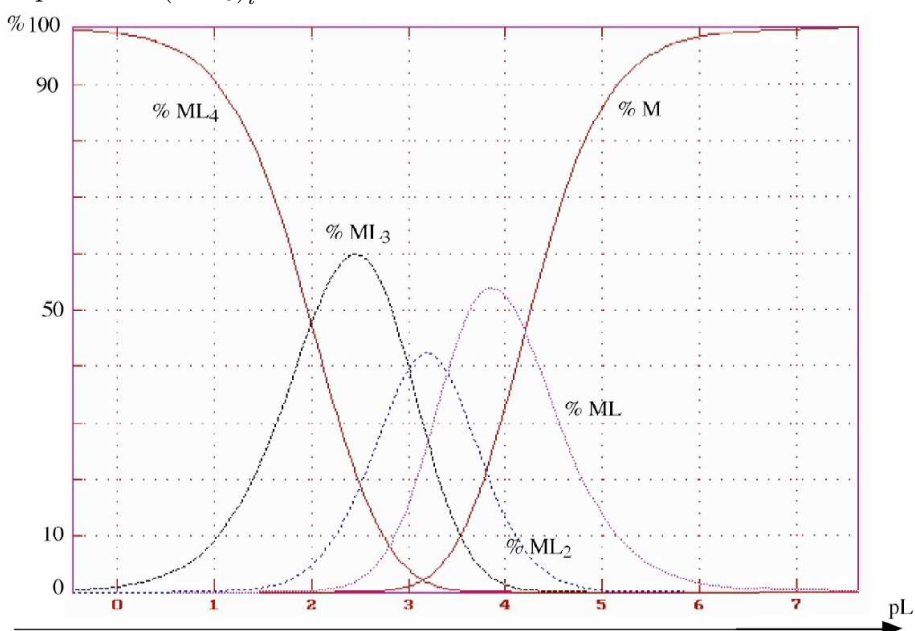
$$pK_{D3} = 10,6 ;$$

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

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 mL d'une solution de $AgNO_3$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute de l'ammoniaque à 1 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 mL de $Cu(NO_3)_2$ à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ on ajoute 4 mL d'ammoniac aqueux à 10 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 mL de Na_3HY à 1 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 β_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 β'_2 ; avec $\log \beta'_2 = 29$.

1) On mélange 20 mL d'une solution de nitrate d'argent de concentration $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et 30 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 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) $[Ag^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Hg^{2+}] = 1,25 \cdot 10^{-2}$; $[Hg(S_2O_3)_2]^{2-} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[S_2O_3^{2-}] = 2,44 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = 7,5 \cdot 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$

Ex-SA2.9 Réactions de complexation [C7/69] [C27/18]

On considère les ions complexes suivants, dont on donne les $\log \beta_i$ (en notant Y^{4-} l'ion éthylènediaminetétraacétate) :

- a) $[BaY]^{2-}$: $\log \beta = 7, 1$;
- b) $[ZnY]^{2-}$: $\log \beta' = 16, 3$;
- c) $[FeY]^{2-}$: $\log \beta'' = 14, 3$;
- d) $[Cu(CN)_4]^{2-}$: $\log \beta_4 = 27, 3$;
- e) $[Fe(CN)_6]^{3-}$: $\log \beta_6 = 31$.

- 1) Quels sont les couples accepteur de ligands / donneur de ligands correspondant ?
- 2) Tracer les diagrammes de prédominances gradué en $pY = -\log[Y^{4-}]$ des espèces relatives aux couples **a)**, **b)** et **c)**.
- 3) Écrire les équations et déterminer les constantes d'équilibre des réactions entre :
 - a) Fe^{2+} et $[BaY]^{2-}$;
 - b) Ba^{2+} et $[ZnY]^{2-}$;
 - a) Fe^{2+} et $[ZnY]^{2-}$.
- 4) Écrire l'équation de la réaction entre les ions hexacyanoferrate (III) $[Fe(CN)_6]^{3-}$ et Cu^{2+} et déterminer la constante de réaction.

Ex-SA2.10 Complexations compétitives de l'ion fer (III) [C27/19]

L'ion fer (III) donne avec les ions sulfate SO_4^{2-} un ion complexe $[Fe(SO_4)_2]^-$ de constante globale de formation β_2 telle que $\log \beta_2 = 7, 4$; il donne avec les ions cyanure CN^- un ion complexe hexacoordiné $[Fe(CN)_6]^{3-}$ de constante globale de formation β_6 telle que $\log \beta_6 = 31$.

On considère une solution de sulfate de fer (III) de concentration $c = 2, 0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dans laquelle on a dissous du sulfate de sodium à la concentration $c' = 4, 0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Montrer que la solution S ainsi obtenue contient les ions fer (III) essentiellement sous forme d'ion complexe. Quelle est la concentration de ce complexe dans la solution ?
- 2) À $100, 0 \text{ mL}$ de la solution S précédente, on ajoute sans variation de volume $6, 0 \cdot 10^{-3}$ mole de cyanure de sodium.
 - a) Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit et déterminer sa constante.
 - b) Faire un premier bilan.
 - c) Quelles sont les réactions alors envisageables ? Conclure et déterminer la composition de la solution à l'équilibre.

Pistes :

- 1) Déterminer la formule du sulfate de fer (III), puis exprimer la concentration apportée des ions sulfate et fer (III) qui en résultent en fonction de la concentration c de la solution de sulfate de fer (III). Tenir compte du fait qu'il y a deux sources d'ion sulfate pour déterminer leur concentration apportée. Déduire de la valeur de la constante de réaction le caractère quantitatif ou non de la réaction et utiliser l'expression de la constante de réaction pour déterminer les inconnues.
- 2) Rechercher, parmi les espèces effectivement présentes, les accepteurs et les donneurs de ligands ou d'entités centrales, puis opérer comme précédemment.

Ex-SA2.11 Compétition entre deux cations [C28/162]

À 100 mL d'une solution contenant les ions Ba^{2+} , Co^{2+} et Hg^{2+} en concentration $0, 05 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute progressivement une solution de NaY_4 (sel tétrasodique de l'acide éthylènediamine tétraacétique). On négligera les effets de dilution au cours de ces ajouts.

Données pour BaY^{2-} : $pK_{d1} = 7, 7$; CoY^{2-} : $pK_{d2} = 16, 3$; HgY^{2-} : $pK_{d3} = 21, 9$

- 1) Dans quel ordre se formeront les complexes ?
- 2) Indiquer les valeurs des concentrations en cation et anion après ajout de $5 \cdot 10^{-3}$, puis $10 \cdot 10^{-3}$ et puis $15 \cdot 10^{-3}$ moles de réactifs complexant.