

Ex-SA3.1 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 :

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

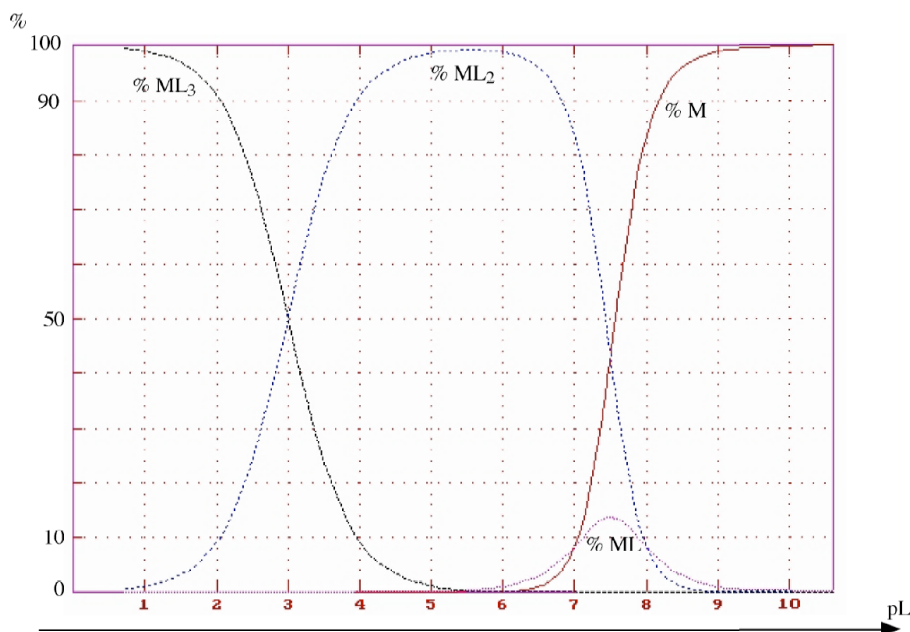
$$pK_{D2} = 8,0 ;$$

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

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-SA3.2 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 :

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

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

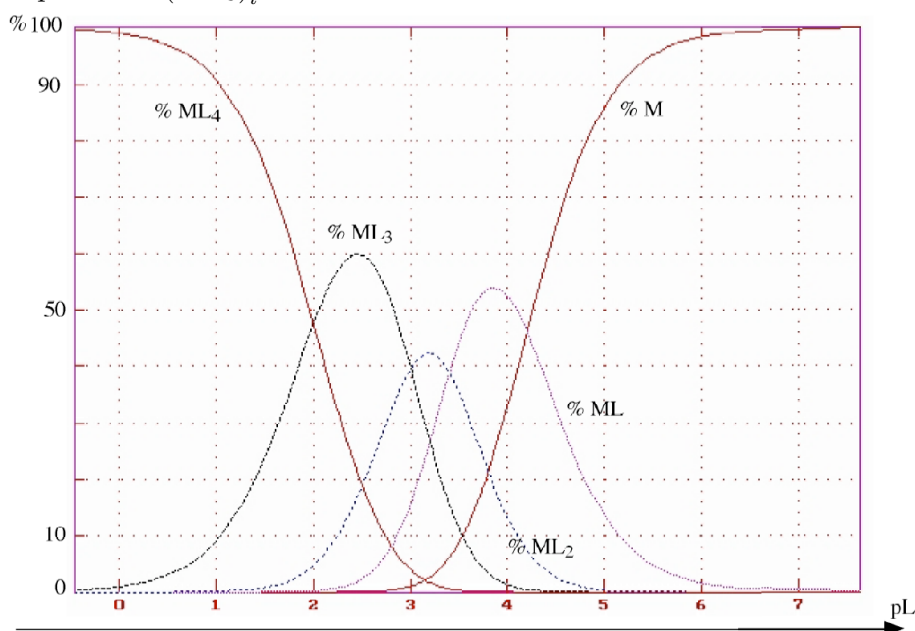
$$pK_{D3} = 10,6 ;$$

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

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-SA3.3 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-SA3.4 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-SA3.5 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-SA3.6 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-SA3.7

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-SA3.8 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) $[Ag^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Hg^{2+}] = 1,25 \cdot 10^{-2}$; $[Hg(S_2O_3)_2]^{2-} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[S_2O_3^{2-}] = 2,44 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$; $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} = 7,5 \cdot 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$