

# TD révisions : Equilibres de complexation

## Exercice 1 : Réaction de complexation

Quand on a transformé la moitié des ions cuivre (II) en ions tétra-ammine cuivre(II), la concentration de l'ammoniac à l'équilibre est  $7.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Quelle est la quantité d'ammoniac présent à l'équilibre quand on a transformé 95 % des ions cuivre (II) en complexe ? On négligera la présence des complexes intermédiaires.

## Exercice 2 : Complexes des ions $\text{Ag}^+$

Les ions  $\text{Ag}^+$  forment avec les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  trois complexes successifs de constantes globales  $\beta_1 = 10^{8,3}$ ,  $\beta_2 = 10^{13,4}$  et  $\beta_3 = 10^{14,2}$ .

- Donner un diagramme de prédominance gradué en  $\text{pS}_2\text{O}_3 = -\log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ .
- A une solution  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{Ag}^+$ , on ajoute sans variation de volume des ions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . A l'équilibre,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer la concentration des différentes espèces à l'équilibre et la quantité de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  introduite par litre de solution.

## Exercice 3 : Diagramme de prédominance

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  donne avec l'ion tartrate noté  $\text{T}^{2-}$  les différents complexes dont les constantes de formation globale sont :

	$\text{CuT}$	$\text{CuT}_2^{2-}$	$\text{CuT}_3^{4-}$	$\text{CuT}_4^{6-}$
<b>log <math>\beta_n</math></b>	3,2	5,1	4,8	6,5

- Déterminer les domaines de prédominance sur un axe gradué en  $\text{pT} = -\log[\text{T}^{2-}]$ .
- En déduire que l'un des complexes n'est pas stable en solution, qu'il se dismute c'est-à-dire qu'il donne naturellement deux espèces, l'une d'indice de coordination plus grand que le sien et l'autre moins grand. Calculer la constante de cette dismutation.
- Proposer un nouveau diagramme de prédominance n'incluant que les espèces stables.

## Exercice 4 : Complexes avec l'EDTA

1) Soient  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = [\text{Ba}^{2+}]_0 = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ . On ajoute de l'EDTA noté  $\text{Y}^{4-}$ .

On donne les constantes de dissociation des complexes  $\text{FeY}^-$  ( $\text{pK}_d=25,1$ ) et  $\text{BaY}^{2-}$  ( $\text{pK}_d=7,5$ ).

Calculer les diverses concentrations à l'équilibre pour :

- $[\text{Y}^{4-}]_0 = 5,0.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{Y}^{4-}]_0 = 1,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

2)  $\text{Y}^{4-}$  donne des complexes avec l'ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\log \beta_1 = 10,6$ ) et avec l'ion magnésium  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\log \beta'_1 = 8,7$ ). A 10 mL d'une solution contenant  $\text{MgY}^{2-}$  à  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute 10 mL de solution de chlorure de calcium à  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ .

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

## Exercice 5 : Complexations compétitives de l'ion cobalt (II)

L'ion cobalt (II) donne avec l'ion oxalate  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  un complexe hexacoordiné  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$  tel que  $\log \beta_3 = 19,2$ .

Cet ion donne aussi avec l'éthylènediamine  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (noté *en*) un complexe hexacoordiné  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$  tel que  $\log \beta'_3 = 13,9$ .

- Justifier, à partir de la structure des ligands  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , le fait que les deux complexes soient hexacoordinés.
- A 100 mL de solution contenant le complexe  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$  à la concentration de  $2,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , on ajoute sans dilution  $1,0.10^{-2} \text{ mol}$  d'oxalate de sodium  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit.
- Déterminer sa constante.
- En déduire la composition de la solution.

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

L'ion cyanure  $\text{CN}^-$  donne avec les ions cadmium l'ion complexe tétracyanocadmiate (II) de constante de formation globale  $\beta_4$  telle que  $\log \beta_4 = 17,1$  ; il donne aussi avec les ions cuivre (II) l'ion complexe tétracyanocuprate (II) de constante de formation globale  $\beta_4'$  telle que  $\log \beta_4' = 27,3$ .

1) On mélange un volume  $V_0 = 10,0$  mL d'une solution de nitrate de cadmium de concentration  $C_0 = 2,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> et un volume  $V_1 = 40,0$  mL d'une solution de cyanure de sodium à  $C_1 = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup>.

- Ecrire l'équation bilan de la réaction qui se produit, déterminer sa constante d'équilibre et faire un premier bilan.
- Quelles sont les réactions alors envisageables ?
- Conclure et déterminer la composition du mélange obtenu.

2) A la solution obtenue, on ajoute un volume  $V' = 50$  mL d'une solution de nitrate de cuivre (II) à  $C' = 2,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

- Quelles sont les réactions envisageables ? En déduire la réaction prépondérante et faire un premier bilan.
- Quelles sont les réactions alors envisageables ? En déduire la deuxième réaction prépondérante et faire le bilan correspondant.
- Quelles sont les réactions alors envisageables ? En déduire la composition du mélange à l'équilibre.

### Exercice 7 : Complexation et acido-basicité

A 10 mL de solution de fluorure de sodium NaF à 0,20 mol.L<sup>-1</sup>, on ajoute 10 mL de solution de sulfate de cérium (III)  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>.

- Déterminer les concentrations de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CeF}^{2+}$  dans la solution.
- A la solution obtenue, on ajoute sans dilution une quantité d'acide chlorhydrique HCl jusqu'à ce que 50% du cérium (III) soit complexé. Déterminer les concentrations de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CeF}^{2+}$  après cet ajout de HCl. En déduire le pH de la solution.

Données :  $\text{CeF}^{2+} : \log \beta_1 = 4,1$   $\text{pK}_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$

### Exercice 8 : Le complexe rouge $\text{FeSCN}^{2+}$

Les ions  $\text{Fe}^{3+}$  donnent avec l'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$  le complexe rouge  $\text{FeSCN}^{2+}$ .

On admettra que la couleur rouge du complexe  $\text{FeSCN}^{2+}$  n'est perceptible que si sa concentration est supérieure à  $10^{-5,5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

1) Soit une solution d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  à la concentration  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> : calculer la concentration des ions  $\text{SCN}^-$  lorsqu'il y a apparition de la couleur.

2) On mélange 25,0 mL d'une solution de fluorure de sodium à 2,0 mol.L<sup>-1</sup>, 20,0 mL d'une solution de thiocyanate de potassium à 0,250 mol.L<sup>-1</sup> et 5,0 mL d'une solution de chlorure de fer (III) à  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.

- Montrer que le mélange précédent n'est pas coloré.
- On ajoute, sans variation de volume, un acide fort (C mol.L<sup>-1</sup>). Pour quelle valeur de C la coloration rouge sera-t-elle perceptible ?

Données :  $\text{pK}_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$   
 $\text{FeSCN}^{2+} : \log \beta_1 = 2,1$   
 $\text{FeF}^{2+} : \text{pK}_d = 5,5$