

COMPLEXES - exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Diagrammes logarithmiques des concentrations

1. • Calculer le pL d'une solution de $\text{Na}_2\{\text{BaY}\}$ à la concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (en milieu maintenu basique par addition d'une solution tampon).

◊ remarque : les ions Na^+ sont spectateurs ; on suppose en outre que (par addition d'une solution tampon) le milieu est maintenu à un pH assez basique pour que le ligand reste sous sa forme Y^{4-} , mais sans être trop basique afin qu'on puisse négliger les complexes et précipités avec OH^- .

2. a) Tracer le diagramme logarithmique des concentrations en fonction du pL, pour une solution de Ba^{2+} dont la concentration totale de l'espèce complexe/métal est $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, avec le ligand Y^{4-} (EDTA).

b) Interpréter le résultat du raisonnement précédent à l'aide du graphique.

Donnée : $\text{pK}_d(\{\text{BaY}\}^{2-}/\text{Ba}^{2+}) = 7,8$.

II. Diagrammes logarithmiques des concentrations

1. • Tracer le diagramme logarithmique des concentrations en fonction du pL, pour une solution de Ag^+ de concentration totale $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'espèce complexe/métal, avec le ligand $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (thiosulfate).

Données : $\text{pK}_{d1} = 7,4$; $\text{pK}_{d2} = 5,4$; $\text{pK}_{d3} = 0,8$.

2. • Calculer le pL des solutions des composés suivants à la concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:
- $\text{Na}\{\text{AgS}_2\text{O}_3\}$ (les ions Na^+ sont spectateurs).
 - $\text{Ag}_2\text{F}\{\text{AgS}_2\text{O}_3\}$ (la complexation de Ag^+ par F^- est très faible : $\text{pK}_d = 0,4$).

III. Complexation préférentielle

1. a) Dans un tube à essais, on introduit 3,0 mL de solution de chlorure de fer III (FeCl_3) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On constate que cette solution est orangée ; proposer une explication.

b) On ajoute quelques gouttes (0,2 mL) de solution de thiocyanate de potassium (KSCN) à la concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. On constate l'apparition d'une coloration rouge vif (sans précipité) ; interpréter.

2. a) On ajoute 0,20 mmol d'oxalate de potassium solide ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ; la variation du volume de la solution est négligeable. On n'observe rien d'évident ; interpréter.

b) On augmente la quantité de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$; on constate que la solution vire au vert pâle ; interpréter.

Données : $\text{pK}_d(\{\text{FeSCN}\}^{2+}) = 3,0$; $\text{pK}_d(\{\text{FeC}_2\text{O}_4\}^+) = 9,4$.

IV. Compétition entre acidité et complexation

- On ajoute $C' = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de H^+ (acide fort) et $C'' = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ag^+ dans une solution de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à la concentration $C = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

• Déterminer les réactions prépondérantes puis les concentrations pour l'équilibre final.

Données : $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,7$; $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2,5$; $\text{pK}_d(\{\text{AgS}_2\text{O}_3\}^-) = 7,4$.

B. EXERCICES D'APPROFONDISSEMENT

V. pL et complexation ; influence du pH

- On considère une solution d'ions Cu^{2+} à la concentration $C_0 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (on néglige les complexations par OH^-).
 - Il faut introduire une concentration $C_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_3 pour transformer la moitié des ions Cu^{2+} en $\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}^{2+}$; en déduire la constante de dissociation du complexe (on néglige la formation de NH_4^+).
 - La formation de NH_4^+ est-elle effectivement négligeable ?
 - Quelle concentration de NH_3 faut-il introduire pour transformer 90 % des ions Cu^{2+} en complexe ?

Donnée : $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

VI. pH et complexation ; influence du pL

- On dissout du sulfate de fer ($2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$) solide dans une solution d'acide sulfurique (on néglige la variation de volume lors de cette dissolution). Afin d'éviter que n'apparaissent des complexes et précipités de Fe^{3+} avec les ions HO^- , il est nécessaire que $\text{pH} < 3$.
 - Quelles sont les espèces prépondérantes dans une solution d'acide sulfurique où $\text{pH} = 2,5$?
 - Quelle concentration faut-il choisir pour H_2SO_4 si on veut obtenir initialement $\text{pH} = 2,5$ (avant d'ajouter le sulfate de fer) ?
- On ajoute ensuite le sulfate de fer ; on suppose que tout ce qu'on ajoute se dissout, mais on cherche à connaître l'influence de la complexation.
 - Justifier que (contrairement à SO_4^{2-}) l'ion HSO_4^- ne peut probablement pas être ligand.
 - Quelle concentration minimum de sulfate de fer faut-il dissoudre pour que le premier complexe devienne prépondérant ?
 - Cette dissolution influence-t-elle notablement le pH ?
 - Quelle concentration minimum de sulfate de fer faut-il dissoudre pour que le second complexe devienne prépondérant ?

Données : pour H_2SO_4 : 1^{re} acidité forte ; $\text{pK}_{a2} = 1,9$;
 pour les complexes fer-sulfate : $\text{pK}_{d1} = 4,15$; $\text{pK}_{d2} = 1,3$.