

TRAVAUX DIRIGES N°3

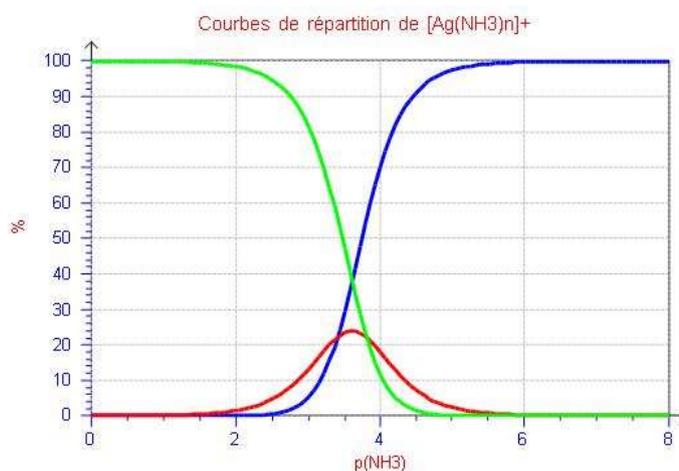
Exercice 1 : Cas de complexes instables

Les tables donnent pour l'ion Ag^+ et le ligand ammine NH_3 les constantes de formation successives : $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+ : K_{f1} = 10^{3,3}$ et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ : K_{f2} = 10^{3,9}$

1. Tracer le diagramme de stabilité.
2. Que peut-on dire du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$? L'illustrer par une réaction bilan dont on calculera la constante thermodynamique.

On ne considère que le système Ag^+ et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

3. Pour quelle valeur de pNH_3 a-t-on $[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$?
4. En déduire le diagramme de stabilité du système étudié.
5. Commenter le graphe ci-dessous.



Exercice 2: Utilisation des domaines de stabilité

L'ion calcium Ca^{2+} et l'ion baryum Ba^{2+} forment tous deux avec l'EDTA Y^{4-} un complexe de constantes respectives $\log \beta = 10,7$ et $\log \beta' = 7,8$.

1. Préciser, sur un même axe pY , les domaines de prédominance de ces deux complexes.
2. En déduire sans aucun calcul la stabilité ou l'évolution (dans ce cas écrire l'équation bilan) des mélanges suivants (tous équimolaires).
 - 2.1. Ba^{2+} et CaY^{2-}
 - 2.2. Ca^{2+} et BaY^{2-}
 - 2.3. CaY^{2-} et BaY^{2-}
 - 2.4. Ca^{2+} , Ba^{2+} et Y^{4-}

Exercice 3 : État final après complexation

L'ion manganèse Mn^{3+} réalise des complexes avec le ligand oxalato $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, noté Ox^{2-} .

Déterminer les concentrations des espèces quantitativement présentes à l'équilibre quand on introduit initialement :

1. $[\text{Mn}^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ox}^{2-}]_0 = 0,04 \text{ mol.L}^{-1}$.
2. $[\text{Mn}^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ox}^{2-}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
3. $[\text{Mn}^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ox}^{2-}]_0 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.
4. $[\text{Mn}^{3+}]_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ox}^{2-}]_0 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Données :

$\text{pK}_{d1} = 10,6$; $\text{pK}_{d2} = 6,6$; $\text{pK}_{d3} = 1,8$.

Exercice 4 : Complexations compétitives de l'ion thiosulfate

L'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ donne avec l'ion Ag^+ le complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ de constante de formation globale $\beta_2 = 10^{+13,5}$. Il donne aussi, avec l'ion Hg^{2+} , le complexe $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ de constante de formation globale $\beta'_2 = 10^{+29,0}$.

On mélange $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent (Ag^+ ; NO_3^-) à $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $V_2 = 30,0 \text{ mL}$ de solution de thiosulfate de potassium (2 K^+ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) à $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Déterminer la composition du mélange obtenu.

À la solution ci-dessus, on ajoute $V_3 = 50,0 \text{ mL}$ de solution de nitrate de mercure (Hg_2^{2+} ; 2 NO_3^-) à $C_3 = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Déterminer la composition de la solution alors obtenue.

Exercice 5 : Écriture d'équations bilans et calculs de constantes thermodynamiques

On ajoute de l'ammoniac à une solution d'ion Ni^{2+} (en réalité $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de couleur verte) pour former un complexe bleu-lavande d'hexaamminenickel (II), $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

On introduit ensuite une solution aqueuse d'éthylène diamine (en) pour obtenir un complexe rose-violet de tétraammineéthylènediaminenickel (II) $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$.

Enfin, on ajoute en excès une solution d'EDTA Y_4^- pour obtenir un complexe bleu clair d'éthylènediaminetétraacétatonickelate (II) $[\text{NiY}]^{2-}$.

1. Écrire les équations bilans de chaque réaction et calculer leur constante thermodynamique.

2. Pourquoi est-il nécessaire d'ajouter en excès d'EDTA pour former le complexe $[\text{NiY}]^{2-}$? Données :

$$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \quad \log \beta_6 = 8,6$$

$$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} \quad \log \beta_3 = 18,6$$

$$[\text{NiY}]^{2-} \quad \log \beta = 18,6$$