

# TRAVAUX DIRIGES N°3

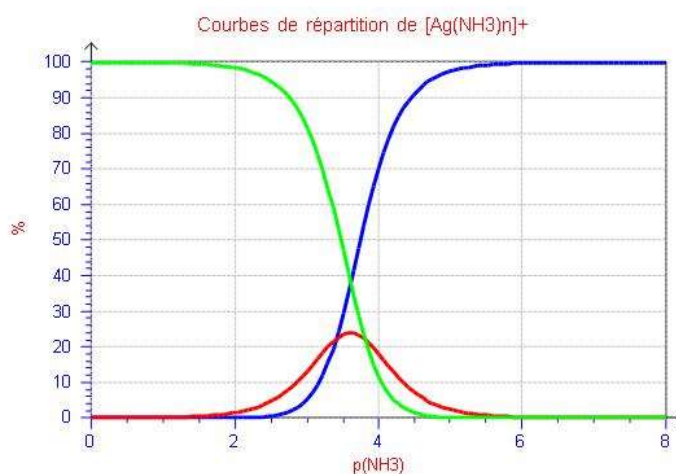
## Exercice 1 : Cas de complexes instables

Les tables donnent pour l'ion  $\text{Ag}^+$  et le ligand ammine  $\text{NH}_3$  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  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ .

3. Pour quelle valeur de  $\text{pNH}_3$  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  $\text{Ca}^{2+}$  et l'ion baryum  $\text{Ba}^{2+}$  forment tous deux avec l'EDTA  $\text{Y}^{4-}$  un complexe de constantes respectives  $\log \beta = 10,7$  et  $\log \beta' = 7,8$ .

1. Préciser, sur un même axe  $\text{pY}$ , 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.  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{CaY}^{2-}$
  - 2.2.  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{BaY}^{2-}$
  - 2.3.  $\text{CaY}^{2-}$  et  $\text{BaY}^{2-}$
  - 2.4.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Y}^{4-}$

## Exercice 3 : État final après complexation

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

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  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Hg}^{2+}$ , 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 ( $\text{Ag}^+$  ;  $\text{NO}_3^-$ ) 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 ( $2 \text{ K}^+$  ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) 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 ( $\text{Hg}_2^{2+}$  ;  $2 \text{ NO}_3^-$ ) 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  $\text{Ni}^{2+}$  (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  $\text{Y}_4^-$  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 :

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

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

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