

TD n°3 réactions de complexation

Point méthode

Pour déterminer les concentrations à l'équilibre faisant intervenir des complexes, la méthode de la réaction prépondérante peut être utilisée en étant adaptée de la façon suivante :

Le proton H^+ échangé est remplacé par son équivalent, le ligand L échangé.

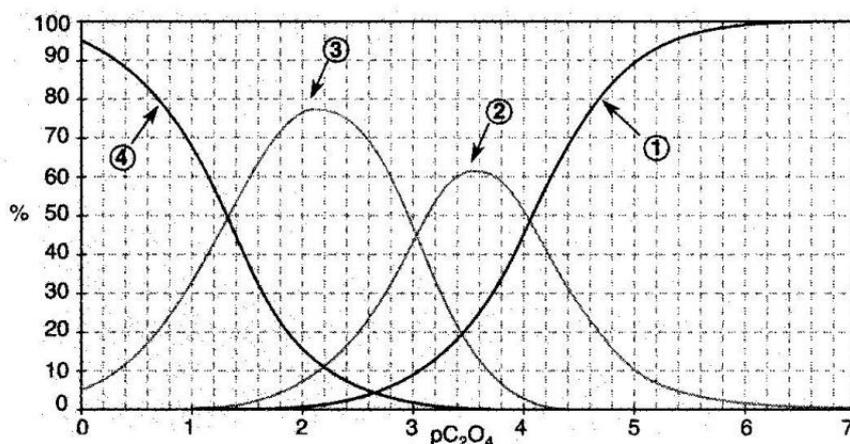
L'axe des pK_A vertical est remplacé en un axe des pK_d , vertical, On place les accepteurs de ligand à gauche et les donneurs de ligand à droite. Attention à deux points très importants :

- Il n'y a pas d'équivalent du couple H_2O/HO^- pour les ligands mais il y a un équivalent « caché » du couple H_3O^+/H_2O : en effet, H_3O^+ représente le solvant qui a capté la particule échangé. Cela est remplacé par $L_{(aq)}$ ou L plus simplement et par le couple fictif L/\emptyset . On placera donc sur l'axe des pK_d à la graduation 0 à gauche rien et à droite L qui est le plus fort donneur de ligand (le ligand lui-même).
- Il faut absolument que la particule échangée entre les deux espèces d'un même couple corresponde à L et non à $2L$ ou $3L$ par exemple. Ainsi, si on ne doit prendre en compte que les espèces M et ML_2 avec β_2 fourni pour ML_2 le complexe ML n'existant pas), il faut procéder comme suit :
 - Ecrire l'équation de dissociation du complexe avec un seul L échangé : non pas $ML_2 = M + 2L$ mais $\frac{1}{2} ML_2 = \frac{1}{2} M + L$
 - Déterminer sa constante fictive K'_d puis pK'_d : ici $K'_d = \frac{[M]_e^{1/2} \times [L]_e}{[ML]_e^{1/2}} = \frac{1}{\beta_2^{1/2}}$ d'où le $pK'_d = 0,5 * \log(\beta_2)$ à calculer et à placer sur l'axe des pK_d avec à gauche l'accepteur du couple noté « $\frac{1}{2} M$ » et à droite le donneur noté « $\frac{1}{2} ML_2$ » afin que ce soit cohérent avec une seule particule L échangée entre les couples.

La résolution se fait alors de manière identique avec ces nouveaux couples : RP, RPQ, EC dont le bilan donne les concentrations à l'équilibre des espèces y figurant, les autres étant calculées par les constantes figurant sur l'axe des pK_d . Les vérifications se font de manière similaire également en considérant d'éventuels EC secondaires.

Exercice 1 diagramme de distribution

Le diagramme suivant est celui de l'évolution du pourcentage des différents complexes de l'ion nickel(II) et de l'oxalate ($C_2O_4^{2-}$) en fonction de pC_2O_4 .



1. Donner la formule semi-développée de l'ion oxalate. Est-ce un ligand polydentate ou monodentate ?
2. Identifier les courbes (1), (2), (3) et (4) sachant que l'ion Ni^{2+} peut se complexer au maximum avec trois ions oxalate.
3. Dédurre du graphique les constantes de dissociation des complexes ainsi que leur constante globale de formation. Tracer le diagramme de prédominance en fonction de pC_2O_4 .
4. On constitue une solution en dissolvant dans $V_0 = 100$ mL d'eau une quantité $n_1 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ mol de sulfate de nickel(II) et une quantité $n_2 = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'oxalate de sodium
 - a) Calculer les concentrations apportées
 - b) Déterminer, à l'équilibre pC_2O_4 dans ces conditions ainsi que les concentrations de toutes les espèces.
 - c) Retrouver ainsi les valeurs du diagramme de distribution ci-dessus.

Exercice 2 complexations compétitives de l'ion thiosulfate

L'ion thiosulfate donne, avec l'ion Ag^+ , le complexe $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ de constante de formation globale $\beta_2 = 3,16 \cdot 10^{13}$; il donne également, avec l'ion Hg^{2+} , le complexe $[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ de constante de formation globale $\beta_2' = 1,0 \cdot 10^{29}$

On mélange $V_1 = 20,0$ mL de solution de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et $V_2 = 30,0$ mL de solution de thiosulfate de potassium à $C_2 = 5,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

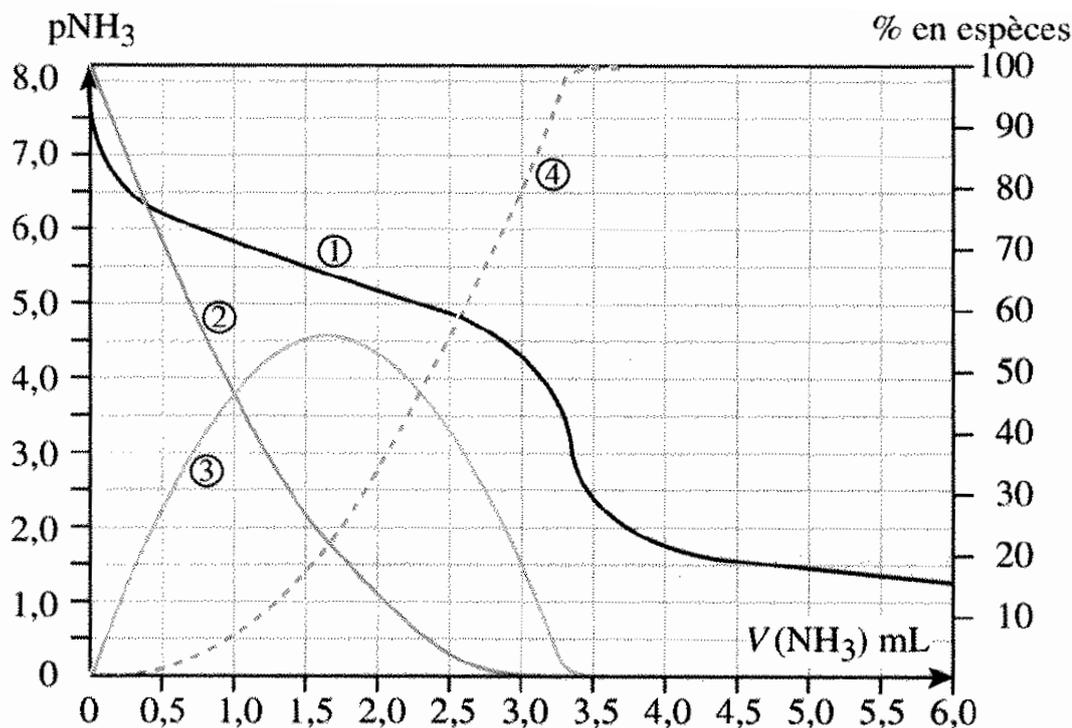
1) Tracer les deux diagrammes de prédominance.

2) Déterminer la composition du mélange obtenu.

3) A la solution ci-dessus est ajouté alors $V_3 = 50,0$ mL de nitrate de mercure (II) de concentration $C_3 = 4,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Déterminer la composition de la solution obtenue en utilisant la méthode de la réaction prépondérante à partir de la composition de 2). Interpréter chaque étape chimiquement parlant.

Exercice 3 titrage complexométrique

Les réactions de complexation peuvent servir à des titrages. Le document ci-après représente l'évolution $\text{pNH}_3 = -\log([\text{NH}_3])$ et du pourcentage des espèces Cu^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ lors de l'addition d'un volume V d'une solution d'ammoniaque de concentration $C = 0,30$ mol.L⁻¹ à un volume noté $V_0 = 10,0$ mL d'une solution contenant des ions cuivre (II) à la concentration C_0 .



1) Identifier chacune des courbes

2) En utilisant le graphique, déterminer les constantes de formation successives correspondantes et les deux constantes de formation globale des deux complexes.

3) Déterminer C_0 .

4) Retrouver pNH_3 théoriquement en début de titrage.