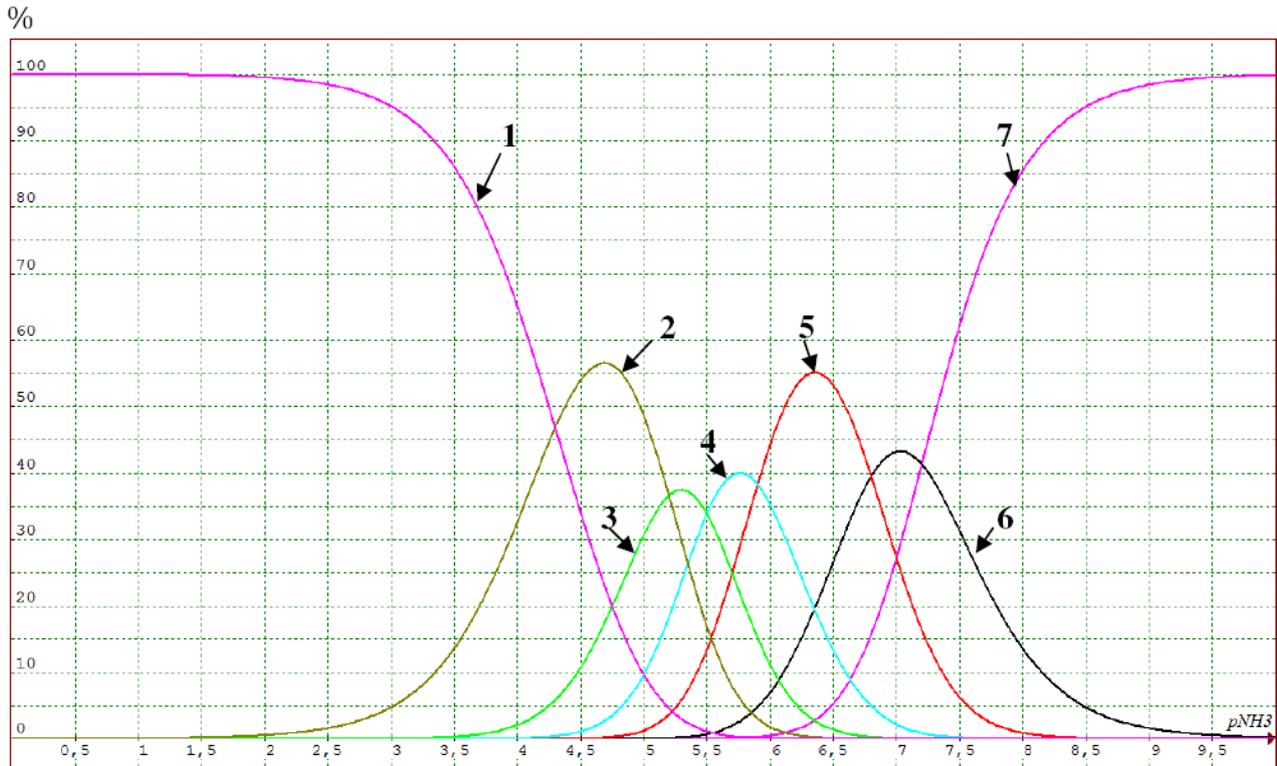


TD Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique 03 : Equilibres de complexation

Level 1

Exercice 01 : Un complexe du cobalt



Le graphe précédent donne le diagramme de distribution des espèces pour les complexes aminocobalt (III) en fonction de $pNH_3 = -\log ([NH_3]/c_0)$, les indices de coordination allant de 1 à 6. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant du cobalt (III) lorsque pNH_3 varie. Le numéro atomique du cobalt est $Z(\text{Co}) = 27$.

1) Combien l'ion Co^{3+} possède-t-il de lacunes électroniques ? Pourquoi dit-on que le complexe de stoechiométrie 6 vérifie la « règle des dix-huit électrons » ?

2) Indiquer à quelles espèces se rapportent les diverses courbes tracées numérotées 1 à 7.

3) Déterminer, à partir du graphe et en justifiant la méthode utilisée, les constantes de formation successives K_{fi} . En déduire la constante globale de formation de chacun des complexes.

4) On considère un volume $V_0 = 1 \text{ L}$ d'une solution de sulfate de cobalt (III) ($\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$) de concentration 10^{-3} mol/L . Déterminer la quantité de matière d'ammoniac à ajouter à cette solution pour obtenir à l'équilibre $pNH_3 = 3,5$

On supposera que le volume reste inchangé $V_0 = 1 \text{ L}$, l'ammoniac étant apporté par une solution très concentrée.

Exercice 02 : Complexes du manganèse

L'ion Mn^{2+} donne avec les ions oxalate $C_2O_4^{2-}$ deux complexes : $[Mn(C_2O_4)]$ et $[Mn(C_2O_4)_2]^{2-}$ tels que $\log \beta_1 = 3,82$ et $\log \beta_2 = 5,25$.

- 1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction de $pL = -\log([C_2O_4^{2-}]/c_0)$.
- 2) Déterminer la composition de la solution obtenue en dissolvant dans 100mL d'eau une quantité $n_1 = 4.10^{-3}$ mol de sulfate de manganèse (II) et une quantité $n_2 = 2.10^{-3}$ mol d'oxalate de sodium.

Exercice 03 : Complexations compétitives de l'ion thiosulfate

L'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ donne, avec l'ion Ag^+ , le complexe $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ de constante de formation globale $\beta_2 = 10^{13,5}$. Il donne aussi, avec l'ion Hg^{2+} , le complexe $[Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$ de constante de formation globale $\beta'_2 = 10^{29}$

On mélange 20,0 mL de solution de nitrate d'argent à 2.10^{-2} mol/L et 30,0 mL de solution de thiosulfate de potassium à 5.10^{-2} mol/L.

- 1) Tracer les diagrammes de prédominance.
- 2) Déterminer la composition du mélange obtenu.
- 3) À la solution ci-dessus, on ajoute 50,0 mL de solution de nitrate de mercure (II) à 4.10^{-2} mol/L. Déterminer la composition de la solution alors obtenue.

Level 2

Exercice 04 : Domaines de prédominance

L'ion Cu^{2+} forme différents complexes avec l'ion tartrate T^{2-} , notés $CuT_n^{2(n-1)-}$. Les constantes de formation des différents complexes valent successivement :

n	1	2	3	4
$\log(\beta_n)$	3,2	5,1	4,8	6,5

- 1) Déterminez les constantes de formation et de dissociation successives.
- 2) Tracez le diagramme de prédominance de l'ensemble des espèces en fonction de $pT = -\log([T^{2-}])$.
- 3) Que constate-t-on pour le complexe CuT_3^{4-} ?
- 4) Tracez le diagramme de prédominance en ne prenant pas en compte CuT_3^{4-} et en considérant la frontière entre CuT_2^{2-} et CuT_4^{6-} .

Exercice 05 : Ions du cobalt

Les ions Co^{2+} et Co^{3+} donnent avec NH_3 des complexes hexamminés de pK_d respectifs :

- $\text{pK}_{d2} = 5$
- $\text{pK}_{d3} = 34$

1) Montrer que les ions Co^{3+} ne sont pas stables dans l'eau et oxydent celle-ci.

2) Que se passe-t-il si les ions Co^{3+} sont en solution ammoniacale?

Données :

- $E^\circ = 1,82 \text{ V}$ pour $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$
- $E^\circ = 1,23 \text{ V}$ pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$

Level 3

Exercice 06 : Titrage par complexation

Le document ci-après représente l'évolution de $\text{pNH}_3 = -\log [\text{NH}_3]/c_0$ 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 (NH_3) d'une solution d'ammoniac à $C = 0,3 \text{ mol/L}$ à un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions cuivre (I) à la concentration C_0 .

1) Identifier chacun des graphes

2) En déduire, par simple lecture sur le graphe, les constantes de formation successives des deux complexes.

3) Déterminer la valeur de la concentration C_0 .

