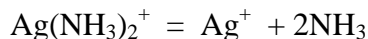


CORRECTION EXERCICES DE REVISION : LES REACTIONS DE COMPLEXATION

Exercice 1 (D'après BTS BT 2005 Formation d'un complexe)

1. Ce complexe est de type AX₂. Il a donc une géométrie linéaire : NH₃-Ag⁺-NH₃

2. Equation de dissociation de ce complexe :



3. Expression de la constante de dissociation de ce complexe :

$$K_D = \frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

4. Calcul de la valeur de la constante de dissociation du complexe :

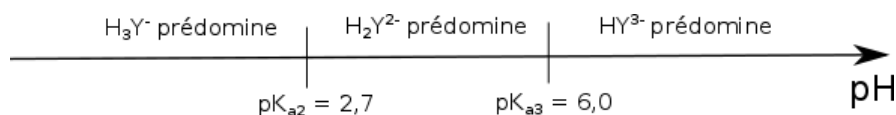
	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	=	Ag ⁺	+	2NH ₃
E.I	C		0		0
E.F	C - x		x		2x

$$x = [\text{Ag}^+] = 5,85 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_D = \frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]} = \frac{(2 \times 5,85 \times 10^{-4})^2 \times 5,85 \times 10^{-4}}{(2 \times 10^{-2} - 5,85 \times 10^{-4})} = 4,12 \times 10^{-8}$$

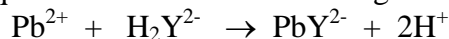
Exercice 2 (D'après BTS BT 2006 Dosage des ions plomb Pb²⁺)

1. Le pH est de 4,9 donc on se situe entre pK_{a2} et pK_{a3} donc la forme qui prédomine est H₂Y²⁻



2.

2.1. Equation de la réaction de dosage :



2.2. Calcul de la concentration molaire en ions Pb²⁺ dans la solution S. A l'équivalence, on a la relation :

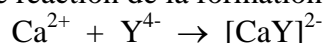
$$n_{\text{Pb}^{2+}} = n_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} \quad \text{donc} \quad [\text{Pb}^{2+}] \times V = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \times V_{\text{éq}}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] \times V_{\text{éq}}}{V} = \frac{5 \times 10^{-3} \times 26,7}{25} = 5,34 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

2.3. Ce dosage est un dosage complexométrique.

Exercice 3 (D'après BTS BT 2013 Dosage d'une eau d'Evian)

1. Equation de réaction de la formation du complexe $[CaY]^{2-}$:



2. Expression de sa constante de formation β :

$$\beta = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]}$$

3. L'EDTA va attaquer les complexes formés avec l'indicateur coloré pour former un nouveau complexe et va donc libérer l'indicateur coloré de couleur bleue. Donc lorsque l'EDTA aura complexé tous les ions calcium la solution sera bleue.

4. Le complexe $[CaInd]^{2-}$ est moins stable que le complexe $[CaY]^{2-}$ d'où sa destruction lors du dosage avec l'EDTA.

5. A l'équivalence, on a la relation :

$$n_{Ca^{2+}} = n_{Y^{4-}} = C_0 V_{eq}$$

6. Calcul de quantité de matière d'ions Ca^{2+} dosés :

$$n_{Ca^{2+}} = C_0 V_{eq} = 0,025 \times 3,9 \times 10^{-3} = 9,75 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

7. Calcul de la concentration molaire en ions Ca^{2+} , puis calcul de la concentration massique en ions Ca^{2+} dans l'eau d'Evian.

$$[Ca^{2+}] = \frac{n_{Ca^{2+}}}{V} = \frac{9,75 \times 10^{-5}}{50 \times 10^{-3}} = 1,95 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

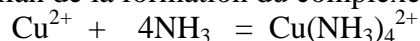
$$C_m = [Ca^{2+}] \times M_{Ca} = 1,95 \times 10^{-3} \times 40,1 = 0,078 \text{ g.L}^{-1} = 78 \text{ mg.L}^{-1}$$

La valeur calculée est donc cohérente avec l'information de l'étiquette.

Exercice 4 (D'après BTS ABM 2009 Préparation d'une solution)

1. Ces espèces possèdent des doublets non liants leur permettant de jouer le rôle de ligand.

2. Equation-bilan de la formation du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$:



3. Exprimer la constante de formation du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$ et la calculer à 25°C.

$$\beta = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = \frac{1}{K_D} = \frac{1}{10^{-pK_D}} = \frac{1}{10^{-12,6}} = 3,98 \times 10^{12}$$

4. En faisant l'hypothèse que la seule réaction ayant lieu lors de la préparation de la solution mère est celle de la formation du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$ et que cette réaction est pratiquement totale. Déterminer, à l'équilibre, les concentrations $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$ et $[NH_3]$. Montrer que l'on a $[Cu^{2+}] = 7,57 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$

$$n_{Cu^{2+}} = C \times V = 2 \times 10^{-2} \times 500 \times 10^{-3} = 0,01 \text{ mol}$$

	Cu^{2+}	+	$4NH_3$	=	$Cu(NH_3)_4^{2+}$
E.I	0,01		0,28		0
E.F	$0,01 - x_{max}$		$0,28 - 4x_{max}$		x_{max}

Le réactif limitant est le réactif qui a le plus petit x_{max} donc :

- pour Cu^{2+} :

$$0,01 - x_{max} = 0 \text{ donc } x_{max} = 0,01 \text{ mol}$$

- pour NH_3

$$0,28 - 4x_{max} = 0 \text{ donc } x_{max} = 0,07 \text{ mol}$$

Le réactif limitant est Cu^{2+} car il a le plus petit x_{max} . On a alors $x_{max} = 0,01 \text{ mol}$

On en déduit les concentrations de $[Cu(NH_3)_4^{2+}]$ et $[NH_3]$ sachant que le volume total de la solution est de 1 L. D'après le tableau d'avancement :

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = 0,28 - 4x_{max} = 0,28 - 4 \times 0,01 = 0,24 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Cu(NH_3)_4^{2+}] = x_{max} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$$

D'après l'expression de la constante de formation du complexe :

$$\beta = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} \text{ donc } [Cu^{2+}] = \frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{\beta[NH_3]^4} = \frac{0,01}{3,98 \times 10^{12} \times 0,24^4} = 7,57 \times 10^{-13}$$