

EXERCICES DE REVISION : LES REACTIONS DE COMPLEXATION

Capacités exigibles :

- Constante de dissociation d'un complexe
- Influence du pH
- Dosages complexométriques

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

On dispose d'une solution du complexe diammine argent (I) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ de concentration molaire $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La concentration en ion argent Ag^+ dans la solution est de $5,85 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Donner la géométrie de ce complexe
2. Ecrire l'équation de dissociation de ce complexe.
3. Donner l'expression de la constante de dissociation de ce complexe.
4. Calculer la valeur de la constante de dissociation du complexe.

Exercice 2 (D'après BTS BT 2006 Dosage des ions plomb Pb^{2+})

Afin de doser les ions plomb Pb^{2+} contenus dans une solution S de nitrate de plomb (II), on utilise de l'EDTA, noté H_4Y , qui est un tétra-acide dont les pK_a successifs sont respectivement :

$\text{H}_4\text{Y} / \text{H}_3\text{Y}^-$	$\text{pK}_1 = 2,0$	$\text{H}_3\text{Y}^- / \text{H}_2\text{Y}^{2-}$	$\text{pK}_2 = 2,7$
$\text{H}_2\text{Y}^{2-} / \text{HY}^{3-}$	$\text{pK}_3 = 6,2$	$\text{HY}^{3-} / \text{Y}^{4-}$	$\text{pK}_4 = 10,3$

1. Le dosage s'effectue en milieu tamponné à $\text{pH} = 4,9$. Quelle est la forme majoritaire de l'EDTA à ce pH ? Justifier simplement à l'aide d'un diagramme de prédominance faisant apparaître uniquement pK_2 et pK_3 .

2. Dans un bécher, on verse 25 mL de la solution de nitrate de plomb (II) à doser, 5 mL de tampon et quelques gouttes d'orangé de xylénol (indicateur coloré de fin de réaction) qui rendent la solution violette. Il faut verser 26,7 mL de la solution d'EDTA de concentration $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ pour que la couleur de la solution contenue dans le bécher vire au jaune.

2.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage sachant que des ions H^+ sont libérés et que l'espèce PbY^{2-} est formée.

2.2. Calculer la concentration molaire en ions Pb^{2+} dans la solution S.

2.3. Ce dosage est-il un dosage par précipitation ou complexométrique ou acidobasique ?

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

Sur l'étiquette d'une eau d'Evian, on trouve l'information suivante :

Teneur en Ca^{2+} : 78 mg.L^{-1}

On souhaite vérifier cette information en effectuant un dosage complexométrique des ions Ca^{2+} par l'EDTA.

En milieu basique, l'EDTA, noté Y^{4-} donne avec les ions Ca^{2+} un complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ dont la constante de formation vaut $\beta = 5 \times 10^{10}$.

Les trois ions Ca^{2+} , Y^{4-} et $[\text{CaY}]^{2-}$ sont incolores. Pour repérer l'équivalence, on utilise un indicateur coloré, noté Ind^{4-} , bleu quand il est libre et qui donne avec les ions Ca^{2+} un complexe $[\text{CaInd}]^{2-}$ de couleur rose.

Le protocole du dosage est la suivant :

Dans un bécher, on introduit un volume $V = 500 \text{ mL}$ d'eau d'Evian et on ajoute une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) jusqu'à obtenir un pH égal à 12,5. On filtre de manière à éliminer le solide $\text{Mg}(\text{OH})_2$. On récupère le filtrat qui contient les ions Ca^{2+} . On ajoute au filtrat l'indicateur coloré. On dose le filtrat avec une solution aqueuse d'EDTA de concentration molaire $C_0 = 0,0250 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence, caractérisée par le changement de couleur de la solution du rose au bleu, est obtenue pour un volume de solution aqueuse d'EDTA $V_{\text{éq}} = 3,90 \text{ mL}$

Donnée : Masse molaire atomique du calcium : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. Ecrire l'équation de réaction de la formation du complexe $[\text{CaY}]^{2-}$.
2. Donner l'expression de sa constante de formation β .
3. En repérant les espèces colorées présentes avant et après l'équivalence, expliquer en détail le rôle de l'indicateur coloré.
4. Commenter la stabilité du complexe $[\text{CaInd}]^{2-}$ par rapport au complexe $[\text{CaY}]^{2-}$.
5. Donner en la justifiant l'expression de la quantité de matière d'ions Ca^{2+} dosés en fonction de C_0 et V_{eq} .
6. Calculer cette quantité de matière d'ions Ca^{2+} dosés.
7. Calculer la concentration molaire en ions Ca^{2+} , puis calculer la concentration massique en ions Ca^{2+} dans l'eau d'Evian. Conclure.

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

On confectionne une solution aqueuse dans de nouvelles conditions de travail.

Dans une fiole jaugée de 1,000 L, on introduit 500 mL de sulfate de cuivre (Cu^{2+} , SO_4^{2-}) de concentration connue $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ auxquels on ajoute $2,80 \times 10^{-1} \text{ mol}$ d'ammoniac NH_3 et enfin $3,80 \times 10^{-1} \text{ mol}$ de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 solide.

Après dissolution du solide, on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on homogénéise. La solution obtenue est appelée solution mère.

1. Les ions Cu^{2+} donnent lieu à la formation d'ions complexes avec de nombreux ligands comme l'eau H_2O , l'ammoniac NH_3 ou encore les ions chlorure. Quelle propriété commune possèdent ces espèces leur permettant de jouer le rôle de ligand ?

2. Écrire l'équation-bilan de la formation du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ à partir des ions Cu^{2+} et de l'ammoniac NH_3 .

3. Exprimer la constante de formation du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et la calculer à 25°C .

Donnée: $\text{p}K_{\text{D}}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+})$ 12,6 à 25°C .

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 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ et que cette réaction est pratiquement totale. Déterminer, à l'équilibre, les concentrations $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ et $[\text{NH}_3]$. Montrer que l'on a $[\text{Cu}^{2+}] = 7,57 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$