

Exercices C9 : Les complexes

I) Complexe tetramminezinc II

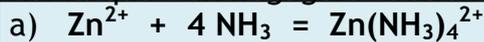
Dans une solution de chlorure de zinc de concentration $C_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ on ajoute de l'ammoniaque de concentration $C_1 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (sans variation de volume). Dans ces conditions il se forme le complexe tetramminezinc II.

A l'équilibre on a : $[Zn^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donner la formule du complexe et l'équation de formation de ce dernier.

Calculer K_f la constante de formation de ce complexe.

Remarque : on négligera l'action de l'eau sur l'ammoniaque.



b) $K_f = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4}$

On remplit le tableau de variation (la réaction se faisant sans variation de volume on raisonne en concentrations) :

	Zn^{2+}	+	$4 NH_3$	=	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	Avancement (en mol.L^{-1})
Initialement (en mol.L^{-1})	$1,0 \cdot 10^{-2}$		1,0		0	0
Equilibre (en mol.L^{-1})	ε $= 1,0 \cdot 10^{-12}$		$1,0 - 4x$ $= 0,96$		x $= 1,0 \cdot 10^{-2}$	$x = 1,0 \cdot 10^{-2}$

D'où : $K_f = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^4} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-12} \times (0,96)^4} = 1,18 \cdot 10^{10} \text{ mol.L}^{-1}$

La réaction est bien totale ("disparition" de Zn^{2+}).

II) Complexe diammineargent

Une solution contient par litre 0,040 mol de nitrate d'argent et 1 mol d'ammoniaque.

Donner la formule du complexe et l'équation de formation de ce dernier.

Calculer la concentration molaire de chacune des espèces à l'équilibre.

Remarque : on négligera l'action de l'eau sur l'ammoniaque. $K_d[Ag(NH_3)_2^+] = 6,0 \cdot 10^{-8}$



b) $K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{1}{K_d[Ag(NH_3)_2^+]} = 1,67 \cdot 10^7$

La constante de formation est grande devant 1000, la réaction peut être considérée comme totale (Ag^+ est négligeable devant les autres espèces à l'équilibre). On remplit le tableau de variation (le volume de solution étant égal à 1L on raisonne en concentrations) :

	Ag^+	+	$2 NH_3$	=	$Ag(NH_3)_2^+$	Avancement (en mol.L^{-1})
Initialement (en mol.L^{-1})	0,04		1,0		0	0
Equilibre (en mol.L^{-1})	ε		$1,0 - 2x$ = 0,92		x = 0,04	$x = 0,04$

D'où : $K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{0,04}{\varepsilon \times (0,92)^2} = 1,67 \cdot 10^7$ d'où $[Ag^+] = \varepsilon = 2,83 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$

III) Complexe hexacyanoferrate II

On mélange un litre de solution de cyanure de sodium de concentration $C_1=0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ à un litre de solution de sulfate de fer de concentration $C_2=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la concentration en ions CN^- dans la solution.

$$K_d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 1,0 \cdot 10^{-37}$$

La constante de formation (inverse de K_d) est grande devant 1000, la réaction peut être considérée comme totale.

L'ion cyanure est le réactif limitant.

On remplit le tableau de variation :

	Fe^{2+}	6CN^-	=	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	Avancement (en mol)
Initialement (en mol)	0,50			0	0
Equilibre (en mol)	$0,50-x$ $= 0,498$		ε	x $= 1,67 \cdot 10^{-3}$	$x = 0,01/6$ $= 1,67 \cdot 10^{-3}$

Attention :

dans l'expression de K_f on utilise les concentrations et non pas les quantités de matière ! Il y a deux litres de solution.

$$\text{D'où : } K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6} = \frac{\frac{1,67 \cdot 10^{-3}}{2}}{\frac{0,498}{2} \times \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^6} = 1,0 \cdot 10^{37} \text{ soit } \varepsilon^6 = 2,14 \cdot 10^{-38}$$

$$\text{d'où } \varepsilon = 5,27 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

IV) Complexe thiocyanatofer(III)

On dissout 10g de thiocyanate d'ammonium dans 800 cm^3 d'une solution de fer III. Quelle est la concentration molaire minimale en Fe^{3+} pour que leur présence soit révélée.

On précise que la couleur du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ est perceptible lorsque sa concentration dépasse $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$K_d[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 7,9 \cdot 10^{-3}$$

La constante de formation (inverse de K_d) n'est pas grande devant 1000, la réaction est donc équilibrée.

On calcule la quantité de matière d'ions thiocyanate dans la solution :

$$n_0(\text{SCN}^-) = \frac{m(\text{NH}_4\text{SCN})}{M(\text{NH}_4\text{SCN})} = \frac{10}{76} = 0,132 \text{ mol soit } [\text{SCN}^-]_0 = \frac{n_0(\text{SCN}^-)}{V} = \frac{0,132}{0,8} = 0,164 \text{ mol.L}^{-1}$$

On remplit le tableau de variation (le volume étant constant on raisonne en concentration)

	Fe^{3+}	+	SCN^-	=	Avancement (en mol.L ⁻¹)
	$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$				
Initialement (en mol.L ⁻¹)	C_0		0,164		0
Equilibre (en mol.L ⁻¹)	C_0-x $= C_0 - 1,0 \cdot 10^{-5}$		0,164		x $= 1,0 \cdot 10^{-5}$

$$\text{D'où : } K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{(C_0 - 1,0 \cdot 10^{-5}) \times 0,164} = \frac{1}{7,9 \cdot 10^{-3}} \text{ soit } C_0 = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

V) Complexe tetracyanomercurate II

Calculer la concentration molaire en ion Hg^{2+} et en ion CN^- dans une solution de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en $Hg(CN)_4^{2-}$.

$$K_d[Hg(CN)_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-42}$$

	$Hg(CN)_4^{2-}$	=	Hg^{2+}	+	4 CN^-
Initialement (en mol.L^{-1})	0,10		0		0
Equilibre (en mol.L^{-1})	0,10-C = 0,1		C		C

$$K_d = \frac{[Hg^{2+}][CN^-]^4}{[Hg(CN)_4^{2-}]} = \frac{C \times C^4}{0,1} \text{ donc } C = \sqrt[5]{0,1 \times K_d} = \mathbf{1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}}$$

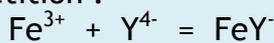
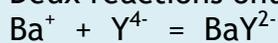
VI) Complexation compétitive : un même ligand pour deux ions métalliques

Un mélange contient $0,01 \text{ mol}$ d'ions Ba^{2+} , $0,01 \text{ mol}$ d'ions Fe^{3+} et $0,0050 \text{ mol}$ d'ions Y^{4-} par litre (ion EthylèneDiamineTetraAcétique).

Déterminer la concentration molaire des différentes espèces à l'équilibre.

$$pK_d[BaY^{2-}] = 7,8 \quad pK_d[FeY^-] = 25$$

Deux réactions ont lieu et entrent en compétition :



$$K_{f1} = \frac{[BaY^{2-}]}{[Ba^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{7,8}$$

$$K_{f2} = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]} = 10^{25}$$

On peut considérer que c'est le fer qui se complexe en premier (très grande constante de formation).

	Fe^{3+}	+	Y^{4-}	→	FeY^-
Initialement (en mol.L^{-1})	0,010		0,005		
Equilibre (en mol.L^{-1})	0,01-x = 0,005		0,005-x = ε		x = 0,005

L'ion Y^{4-} est donc totalement consommé et il n'en reste plus pour complexer l'ion Ba^{2+} .

$$K_{f2} = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}][Y^{4-}]} = 10^{25} \Leftrightarrow [Y^{4-}] = \frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}] \times 10^{25}} = 1,0 \cdot 10^{-25} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'ion Ba^{2+} ne pouvant pas être complexé (plus de Y^{4-}) sa concentration vaut $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$K_{f1} = \frac{[BaY^{2-}]}{[Ba^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{7,8} \Leftrightarrow [BaY^{2-}] = 10^{7,8} \times [Ba^{2+}][Y^{4-}] = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$$

Bilan :

$$[Fe^{3+}] = 0,005 \text{ mol.L}^{-1} \quad [Ba^{2+}] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1} \quad [FeY^-] = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Y^{4-}] = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \quad [BaY^{2-}] = 6,3 \cdot 10^{-20} \text{ mol.L}^{-1}$$

VII) Dosage d'un complexe par complexation compétitive

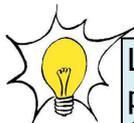
L'ion EDTA Y^{4-} donne des complexes avec les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} .

Ces complexes ont pour formules MgY^{2-} et CaY^{2-} .

A 10mL d de solution contenant le complexe MgY^{2-} à la concentration de $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ on ajoute 10mL de solution de chlorure de calcium de concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

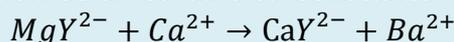
Déterminer la concentration molaire des différentes espèces à l'équilibre.

$$K_f(CaY^{2-}) = 10^{10,6} \quad K_f(MgY^{2-}) = 10^{8,7}$$



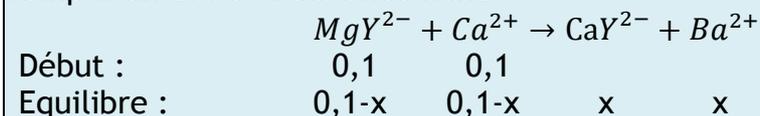
La constante de formation de CaY^{2-} est plus grande que celle de formation de MgY^{2-} . On peut donc penser que les ions calcium vont réagir préférentiellement sur les ions Y^{4-} .

On écrit l'équation de la réaction et on calcule sa constante :



$$K_r = \frac{[Mg^{2+}] \times [CaY^{2-}]}{[MgY^{2-}] \times [Ca^{2+}]} = \frac{K_f(CaY^{2-})}{K_f(MgY^{2-})} = 10^{1,9}$$

Cette réaction ne peut pas être considérée comme totale (limite pour un dosage). On peut remplir un tableau d'avancement :



$$K_r = \frac{x^2}{(0,1-x)^2} = 10^{1,9} \text{ soit } \frac{x}{0,1-x} = 8,9 \text{ donc } x = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$$

Bilan :

$$[Ca^{2+}] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[Ba^{2+}] = 0,090 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[CaY^{2-}] = 0,090 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[MgY^{2-}] = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$