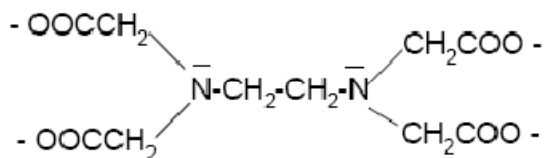


Complexes - Précipités

**Exercice 1 : (Le ligand EDTA  $Y^{4-}$ )**



Il forme des complexes très stables avec un grand nombre de cations métalliques à l'exception des cations de groupe 1, selon l'équation bilan générale :



M: cation métallique ; Y: anion  $Y^{4-}$ .

Les ions calcium et magnésium forment des complexes dont les constantes de stabilité valent respectivement  $5 \cdot 10^{10}$  et  $5 \cdot 10^8$  ;

- préciser dans un axe de pY les domaines de prédominances des ions et de leurs complexes respectifs avec  $Y^{4-}$ .
- une solution contient initialement les ions  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Y^{4-}$  aux cc respectives :  $10^{-3}$ ,  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Estimer le rapport  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$  à l'équilibre.

**Exercice 2 : (complexe oxalatofer(III))**

Le graphe ci-dessous donne le diagramme de distribution des espèces pour les complexes oxalatofer en fonction de  $pC_2O_4 = \log [C_2O_4^{2-}]$ .

Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant di fer(III) lorsque le  $pC_2O_4$  varie.

- Ecrire la formule de l'ion oxalate (ou éthandiolate) ; en déduire les trois complexes susceptibles de se former avec  $Fe^{3+}$ .
- Identifier chacune des graphes ; en déduire les constantes successives, puis les constantes globales de formation des trois complexes.
- On mélange 10mL de solution du sulfate de fer(III) à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  et 10mL de solution d'oxalate de sodium à  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer la composition de la solution. Vérifier le résultat à l'aide du graphe.
- On mélange 10mL de solution du sulfate de fer(III) à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et 10mL de solution d'oxalate de sodium à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer la composition de la solution. Vérifier le résultat à l'aide du graphe.

**Exercice 3 : (Titrage de  $Zn^{2+}$  par l' EDTA)**

L'acide Ethylène Diamine Tétracétique (EDTA) est un tétraacide dont les  $pK_a$  valent, dans l'ordre : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ET 10,2.

Dans 100mL de solution tampon ammoniacal de pH = 10,2, on introduit, sans variation de volume, des ions  $Zn^{2+}$  de façon à obtenir une cc en  $Zn^{2+}$  égale à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  en ions  $Y^{4-}$ . La constante de dissociation du complexe  $[ZnY]^{2-}$  vaut  $K_d = 5 \cdot 10^{-17}$ .

- Ecrire l'équation de la réaction de titrage et calculer sa constante.
- Déterminer le volume d'équivalence  $V_E$ .
- Exprimer pY = f(V) pour  $V < V_E$ ,  $V > V_E$  et  $V = V_E$ .
- Tracer le graphe correspondant ; on calculera les valeurs de pY pour  $V = 0,5 V_E$ ;  $0,99 V_E$ ;  $1,01 V_E$  et  $2 V_E$ .
- Dans ce titrage, on veut utiliser un indicateur coloré caractéristique des ions  $Zn^{2+}$  qui vira de rose au bleu lorsqu'on atteint l'équivalence. Cet indicateur, noté  $Ind^{3-}$ , donne avec les ions  $Zn^{2+}$  un complexe  $[ZnInd]^-$ .  
Indiquer, en justifiant, la couleur des ions  $Ind^{3-}$  et  $[ZnInd]^-$ . Calculer la constante de dissociation de  $[ZnInd]^-$  en admettant qu'à l'équivalence du titrage les deux formes colorées sont en cc égales.

### Exercice 4 : ( précipitation et dissolution du cyanure d'argent)

Une solution concentrée de cyanure de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ) est progressivement ajoutée à une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) de  $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1) Indiquer les réactions susceptibles de se produire. Pour quelle valeur de  $\text{pCN} = -\log[\text{CN}^-]$ , le cyanure d'argent commence-t-il à précipiter ?
- 2) Vérifier que l'ion complexe est alors minoritaire devant l'ion d'argent(I).
- 3) Définir et exprimer la stabilité  $s$  du cyanure d'argent, en présence de  $\text{AgCN}(s)$ , en fonction de  $[\text{CN}^-]$ , de  $K_s$  et de  $\beta_2$ .
- 4) Montrer que, sur des domaines qu'on précisera,  $\log s$  peut s'exprimer simplement en fonction de  $\text{pCN}$ .
- 5) Pour quelle valeur de  $\text{pCN}$ , le cyanure d'argent est-il entièrement dissous ? Vérifier que l'ion argent(I) est alors minoritaire devant l'ion complexe.

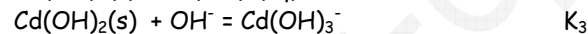
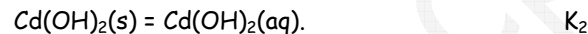
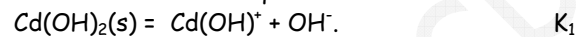
6) Tracer  $\log s = f(\text{pCN})$ .

Données :  $\text{p}K_s(\text{AgCN}) = 15,9$  ;  $\log \beta_2(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) = 21,0$

### Exercice 5 : (solubilité des complexes hydroxylés de l'ion $\text{Cd}^{2+}$ )

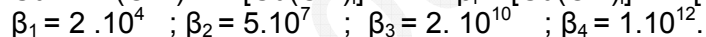
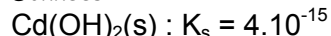
on dispose d'une solution à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans laquelle on ajoute, sans variation de volume, des ions  $\text{OH}^-$ .

- a) déterminer le  $\text{pOH}$  de début de précipitation de  $\text{Cd}(\text{OH})_2(s)$ .
- b) calculer la valeur des constantes d'équilibre des réactions suivantes :



- c) Etablir les relations liant  $\log [\text{Cd}^{2+}]$  et  $\log[\text{complexe hydroxylé du cadmium}]$  avec  $\text{pOH}$ .
- d) Représenter graphiquement  $\log C$  en fonction de  $\text{pOH}$ .

Données :



### Exercice 6 :(autour de plomb)

1. A  $25^\circ\text{C}$ , on constate qu'il est impossible de dissoudre plus de 2,20 g de chlorure de plomb(II) dans 500 mL d'eau.

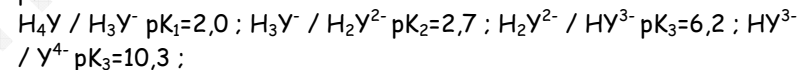
1-1- Ecrire l'équilibre chimique correspondant.

1-2- Calculer la solubilité du chlorure de plomb (II) en mol/L.  $\text{Pb} : 207$  ;  $\text{Cl} : 35,5 \text{ g/mol}$

1-3- Calculer le produit de solubilité du chlorure de plomb (II)

1-4- A  $25^\circ\text{C}$  le produit de solubilité de  $\text{PbSO}_4(s)$  vaut :  $K_s = 1,6 \cdot 10^{-8}$ . Du chlorure de plomb(II) ou du sulfate de plomb(II) quel est le plus soluble dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$ . Justifier en comparant les solubilités.

2. Afin de doser les ions  $\text{Pb}^{2+}$  contenus dans une solution S de nitrate de plomb (II), on utilise l'EDTA noté  $\text{H}_4\text{Y}$  qui est un tétra-acide dont les  $\text{p}K_a$  sont :



Le dosage s'effectue en milieu tamponné à  $\text{pH} = 4,9$ . Quelle est la forme majoritaire de l'EDTA à ce  $\text{pH}$  ? Justifier à l'aide d'un diagramme de prédominance des espèces.

- Dans un becher, on verse 25 mL de la solution de nitrate de plomb (II) à doser, 5 mL de tampon et quelques gouttes d'orangé de xylécol ( indicateur coloré de fin de réaction ) qui rendent la solution violette. Il faut verser 26,7 mL de la solution d'EDTA de concentration  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  pour que la couleur de la solution devienne jaune. Ecrire l'équation de la réaction de dosage sachant que  $\text{H}^+$  est libéré et que  $\text{PbY}^{2-}$  est formé.

2-1 Calculer la concentration molaire de  $\text{Pb}^{2+}$  dans la solution S.

2-2 Ce dosage est-il un dosage par précipitation, par complexométrie, acido-basique ?