

RÉACTIONS DE COMPLEXATION

Exercices

1 Titrage des ions calcium par l'EDTA

1.1 Principe du titrage

On titre un volume V_1 de solution d'ions calcium Ca^{2+} , de concentration c_1 , par une solution d'ion éthylènediaminetétracétate Y^{4-} à une concentration c_2 . La constante globale de formation du complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ est $\beta = 10^{10,8}$. **On néglige tout phénomène acido-basique.**

1. On verse un volume V de Y^{4-} . Quelle est la réaction de titrage?
2. À l'**équivalence**, la quantité de matière de Y^{4-} versée est égale à la quantité de matière de Ca^{2+} présente dans le bécher. Exprimer c_1 en fonction de c_2 , V_1 et V_2 , volume de Y^{4-} versé pour atteindre l'équivalence (il est appelé **volume équivalent**).
3. Exprimer la constante d'équilibre de la réaction de titrage.
4. On définit $\text{pY} = -\log([\text{Y}^{4-}])$, en déduire l'expression de pY .
5. On considère un volume $V < V_2$ de solution titrante versée. Exprimer les concentrations $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[[\text{CaY}]^{2-}]$ en fonction de c_1 , V_1 , c_2 , V_2 et V . En déduire l'expression de pY .
6. On considère un volume $V > V_2$ de solution titrante versée. Exprimer la concentration $[\text{Y}^{4-}]$ et $[[\text{CaY}]^{2-}]$ en fonction de V_1 , c_2 , V_2 et V . En déduire l'expression de pY .
7. À l'équivalence ($V = V_2$), quelle est la concentration en Y^{4-} en solution ? En déduire pY à l'équivalence.

1.2 Existence d'une zone de pH optimale pour le titrage

Tenons compte à présent des propriétés acido-basiques de l'ion éthylènediaminetétracétate et du cation calcium. On donne les couples acido-basiques et leur pK_A :

- $\text{H}_4\text{Y}/\text{H}_3\text{Y}^-$: $\text{pK}_{A1} = 2,0$
- $\text{H}_3\text{Y}^-/\text{H}_2\text{Y}^{2-}$: $\text{pK}_{A2} = 2,7$
- $\text{H}_2\text{Y}^{2-}/\text{HY}^{3-}$: $\text{pK}_{A3} = 6,2$
- $\text{HY}^{3-}/\text{Y}^{4-}$: $\text{pK}_{A4} = 10,2$
- De plus, l'ion calcium peut former avec l'ion hydroxyde HO^- un complexe $[\text{CaOH}]^+$, avec une constante de formation $\beta' = 10^{1,3}$.

1. Donner le pK_{A5} du couple acido-basique $\text{Ca}^{2+}/[\text{CaOH}]^+$
2. Dessiner un diagramme de prédominance en fonction du pH pour les ions Ca^{2+} et Y^{4-} .
3. Donner l'équation de titrage à $\text{pH} = 10$. Calculer sa constante d'équilibre. Est-ce une réaction totale ? Peut-on réaliser le titrage ?
4. Donner l'équation de titrage à $\text{pH} = 1$. Calculer sa constante d'équilibre. Est-ce une réaction totale ? Peut-on réaliser le titrage ?
5. Exprimer les concentrations totales en métal $c_{\text{Ca}}^{\text{tot}}$ et en ligand c_Y^{tot} en fonction des concentrations des différentes espèces. On négligera l'espèce $[\text{CaOH}]^+$ qui n'apparaît que très minoritairement dans le domaine de pH étudié et qui ne gêne en rien le titrage ($\beta \gg \beta'$).
6. Écrire les quatre constantes d'acidité relative au tétracide H_4Y . On posera $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.
7. Exprimer chacune des concentrations des espèces EDTA (Y) en fonction de h , $[\text{Y}^{4-}]$ et des constantes d'acidité.
8. À l'équivalence, établir une expression liant $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{Y}^{4-}]$.
9. On définit α comme le coefficient de complexation de l'ion calcium. Ainsi : $[\text{Ca}^{2+}] = c_{\text{Ca}}^{\text{tot}}(1 - \alpha)$; et $[[\text{CaY}]^{2-}] = \alpha c_{\text{Ca}}^{\text{tot}}$. Montrer que :

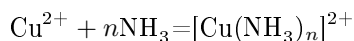
$$\Omega = \frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} = \frac{f(h)}{\beta c_{\text{Ca}}^{\text{tot}}}$$

où $f(h)$ est une fonction ne dépendant que de h .

10. Que traduit une augmentation de Ω pour le complexe calcique ?
11. Exprimer $p\Omega = -\log(\Omega)$.
12. En ne considérant que la forme majoritaire présente en solution, déterminer les expressions de $f(h)$ et en déduire l'expression de $p\Omega$ en fonction du pH dans les différents domaines de pH à considérer. On considérera $c_{Ca}^{tot} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
13. Dans quel domaine de pH doit on travailler pour réaliser le titrage des ions calcium ? On considérera qu'il faut que $\alpha = 0,999$ pour garantir une bonne complexation, et donc un titrage efficace.

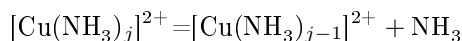
2 Propriétés complexantes des ions cuivre (II)

Les constantes de formation globale de complexation sont définies comme les constantes des équilibres suivants :



Complexe	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$\beta(n)$	$1,58 \cdot 10^4$	$3,98 \cdot 10^7$	$3,98 \cdot 10^{10}$	$3,98 \cdot 10^{12}$

1. Écrire les expressions des $\beta(n)$.
2. Écrire les expressions des constantes successives de dissociation K_{dj} (avec j compris entre 1 et 4), constantes des équilibres :



3. En déduire une relation entre les constantes successives de dissociation K_{dj} et les constantes de formations globales $\beta(n)$.
4. En déduire les valeurs numériques de pK_{dj} .
5. En déduire le diagramme de prédominance en fonction de $p\text{NH}_3$.
6. On considère un bécher contenant 20,0 mL d'une solution d'ammoniaque (solution aqueuse de NH_3) de concentration $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 30 mL d'une solution de sulfate de cuivre(II) CuSO_4 de concentration $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Justifier que le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est le complexe majoritaire. Écrire la réaction globale de formation.
7. Quelles sont les concentrations de NH_3 , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et Cu^{2+} à l'équilibre ?