

LES COMPLEXES EN SOLUTIONS AQUEUSES

Tester les bases

Exercice SOLAQ1.1 : étude d'équilibre de complexation



Pour les systèmes suivants, donner les réactions ayant lieu et la composition du système à l'équilibre.

1. Une solution de volume $V_1 = 1 \text{ L}$ contenant des ions cuivres $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ à une concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de l'ammoniac à une concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. Un volume $V_2 = 0,5 \text{ L}$ d'une solution contenant des ions cobalt $\text{Co}_{(\text{aq})}^{3+}$ à une concentration $c_3 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est ajouté à la solution de la question précédente.

Données (à 298 K) :

complexe	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_{(\text{aq})}^{2+}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_{(\text{aq})}^{3+}$
$\log(\beta_4)$	13,3	25,7

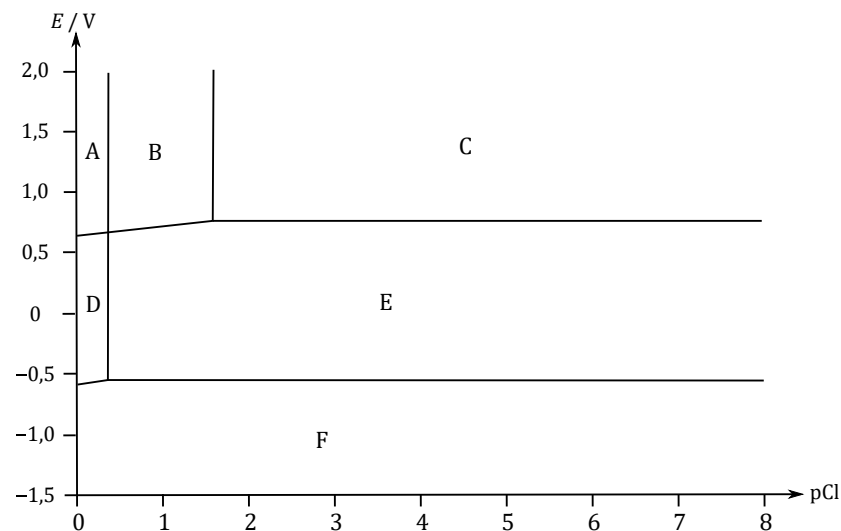
S'entraîner

Exercice SOLAQ1.2 : diagramme E-pL du fer

(Grand classique) ☆☆☆

Lors de la formation de rouille sur des coques de bateaux dans l'eau de mer, des ions $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ sont formés. Ils peuvent alors être complexés par des ions chlorures initialement présents dans l'eau. Cet exercice propose de s'intéresser aux différents complexes formés.

Pour ce faire, on utilise le diagramme $E - \text{pCl}$ du fer. La concentration de tracé est prise à $C_{\text{tra}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les espèces du fer considérées sont $\text{Fe}_{(\text{s})}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$, $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$, $[\text{FeCl}]_{(\text{aq})}^+$, $[\text{FeCl}_2]_{(\text{aq})}^+$ et $[\text{FeCl}]_{(\text{aq})}^{2+}$.

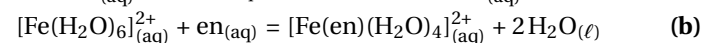
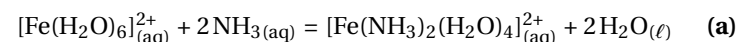


1. Associer chacune des espèces au domaine correspondant dans le diagramme.
2. Quel type de transformation observe-t-on au niveau d'une frontière horizontale? d'une frontière verticale?
3. Déterminer à l'aide du diagramme la valeur de la constante de formation globale du complexe $[\text{FeCl}]_{(\text{aq})}^{2+}$.
4. Donner l'équation de la droite séparant les domaines notés F et D.

Exercice SOLAQ1.3 : chélate de fer (II)



En solution aqueuse, les ions fer (II) peuvent former des complexes aqua en s'entourant de six molécules d'eau. Lorsque de l'ammoniac est ajouté dans la solution, un échange de ligand peut avoir lieu. Si on ajoute une solution contenant de l'éthylènediamine à la place de celle contenant de l'ammoniac, un nouveau ligand plus stable apparaît. Ces transformations sont modélisées par les réactions ci-après :



1. En ne considérant que les enthalpies dues aux créations de liaisons, comparer qualitativement les enthalpies standard de réaction des réactions (a) et (b).
2. Comparer qualitativement les entropies standard de réaction de ces deux réactions.

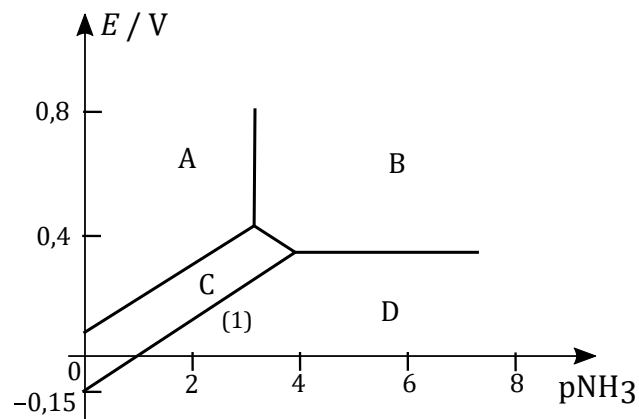
- Justifier alors que $\log(\beta_2)$ pour le complexe $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}_{(\text{aq})}$ soit inférieur à $\log(\beta_1)$ pour le complexe $[\text{Fe}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}_{(\text{aq})}$.
- Le fait que dans l'hémoglobine, le ligand complexant le fer soit une molécule de porphyrine cyclique tétradentate (quatre sites azotés de complexation) est-il plus ou moins favorable à la complexation que si les ligands étaient quatre molécules distinctes?

Données : Le ligand éthylènediamine, noté **en**, a pour formule semi-développée $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

Exercice SOLAQ1.4 : cuivre en solution ammoniacale (Grand classique) ★★☆☆

Usuellement, les sels de cuivre sont éliminés d'un milieu organique par lavage avec une solution aqueuse ammoniacale. On étudie le diagramme $E - \text{pNH}_3$ afin de déterminer sous quelle forme le cuivre se trouve dans ce type de solution.

On ne considère que les espèces suivantes : $\text{Cu}_{(\text{s})}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})}$



Ce diagramme est établi pour une concentration totale en cuivre égale à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, à une température fixée à 298 K.

- Attribuer à chacun des domaines, repérés par une lettre de A à D, l'une des espèces du cuivre ci-dessus considérées. Justifier votre réponse par un calcul de nombre d'oxydation.
- Sachant que la frontière verticale entre les domaines A et B se situe à $\text{pNH}_3 = 3,15$, en déduire la valeur de la constante thermodynamique de formation globale du complexe A notée β_4 .

- La lecture de l'ordonnée à l'origine du segment de droite (1) de la frontière entre les domaines C et D donne $-0,15 \text{ V}$. En déduire la valeur de la constante thermodynamique de formation globale du complexe C notée β_2 .
- Calculer, à 298 K, le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire $c_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Sous une pression partielle en dioxygène fixée à 0,2 bar, donner le potentiel du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ dans cette solution aqueuse d'ammoniac de concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- En déduire sous quelle forme se trouvent les ions du cuivre en solution aqueuse lors du traitement d'une phase organique par une solution aqueuse d'ammoniac à la concentration de $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et sous une pression partielle en dioxygène fixée à 0,2 bar.

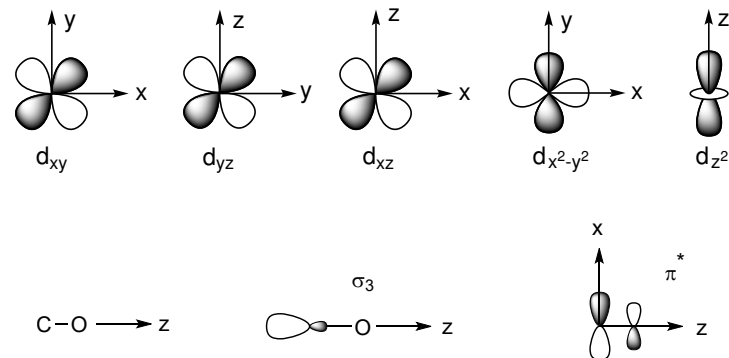
Données (à 298 K) : $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}) = 9,3$, $E^\circ_{\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}} = 1,23 \text{ V}$ et $E^\circ_{\text{Cu}^+_{(\text{aq})}/\text{Cu}_{(\text{s})}} = 0,52 \text{ V}$

Approfondir

Exercice SOLAQ1.5 : complexe de fer ★★★

Le fer fait partie de la famille des éléments de transition. Il intervient en milieu biologique pour le transfert du dioxygène et donc dans la respiration cellulaire. Cependant, des ligands tels que le monoxyde de carbone CO peuvent se substituer à l'oxygène et bloquer l'oxygénation des cellules.

On donne ci-dessous les orbitales d du fer et les orbitales frontalières du ligand CO, qui se lie au métal par le carbone.



- Proposer trois formules mésomères pertinentes pour le monoxyde de carbone. Indiquer celle qui est la plus représentative et justifier.

2. Représenter, à l'aide d'un diagramme d'orbitales moléculaires, un recouvrement σ entre une orbitale d du fer et l'orbitale σ_3 du ligand.
3. Quelle orbitale du métal peut interagir avec l'orbitale π^* du ligand CO et selon quel type de recouvrement ?
4. L'interaction avec l'orbitale π^* est une rétrodonation. Indiquer ce que cela signifie et expliquer les conséquences sur la force des liaisons M–C et C–O.

L'effet de la rétrodonation du métal vers le ligand est mesuré par IR. On donne, dans le tableau suivant, la valeur du nombre d'onde ν de la vibration d'élongation de la liaison C–O :

complexe	CO libre	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$
nombre d'onde ν / cm^{-1}	2143	2090

6. Justifier à l'aide de la formule de HOOKE et des données du tableau la présence d'une rétrodonation dans le complexe $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec k la constante de raideur de la liaison, μ la masse réduite.