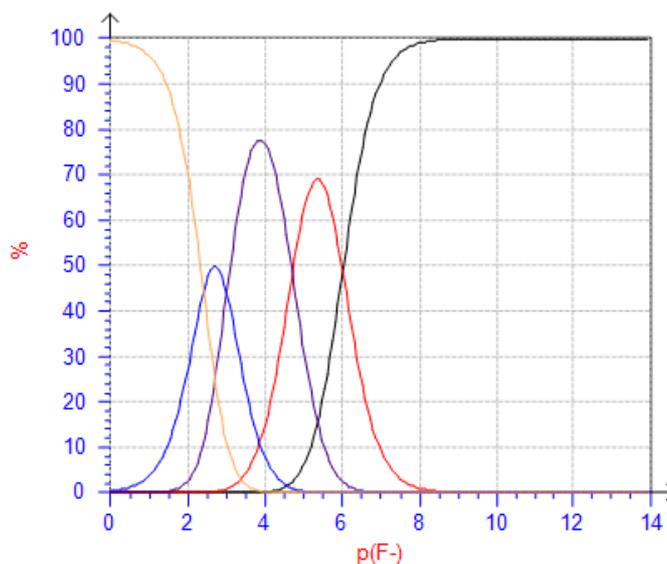


TD Chimie n°9 : Equilibres de complexation en solution aqueuse

Exercice 1 : Etude des complexes Fer (III) - fluorure

L'ion fer (III) forme avec l'ion fluorure quatre complexes successifs FeF_x^{3-x} ($x = 1, 2, 3$ et 4). On donne les constantes globales de formation β_x associées aux quatre complexes formés : $\log \beta_1 = 6,0$; $\log \beta_2 = 10,7$; $\log \beta_3 = 13,7$; $\log \beta_4 = 16,1$.

- On donne ci-contre le diagramme de distribution des complexes en fonction de pF. Attribuer les espèces à chacune des courbes.
- Tracé le diagramme de prédominance des complexes.
- Retrouver les valeurs frontières par le calcul.
- On considère une solution aqueuse constituée de sulfate de fer (III) et de fluorure de potassium. Donner la (ou les) espèce(s) prédominante(s) en solution lorsque, à l'équilibre : **a**) $pF = 5,3$; **b**) $[F^-] = 9,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- On considère une solution aqueuse contenant initialement des ions fer (III) à la concentration de $0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ et des ions fluorure à la concentration de 50 mmol.L^{-1} . Décrire l'état final du système à l'équilibre.



Exercice 2 : Formation de complexes

Soit une solution de $1,0 \text{ L}$ contenant $0,020 \text{ mol}$ d'ions sulfate, $0,010 \text{ mol}$ d'orthophérantriline (notée ophen) et $0,010 \text{ mol}$ d'ions fer II. Les complexes suivants sont susceptibles de se former : $[FeSO_4]$ ($\log \beta_1 = 2,3$) et $[Fe(ophen)]^{2+}$ ($\log \beta'_1 = 5,1$).

- Quel est le complexe le plus stable ? Représenter les domaines de prédominance en échelle $pFe = -\log([Fe^{2+}])$.
- Calculer les concentrations à l'équilibre.
- A $10,0 \text{ mL}$ de solution contenant $[FeSO_4]$ à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute $10,0 \text{ mL}$ de solution d'orthophérantriline à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer les concentrations à l'équilibre.

Exercice 3 : Echange de ligands

Données : $\beta_F = \beta([FeF]^+) = 5,2$ et $\beta_{SCN} = \beta([FeSCN]^{2+}) = 2,1$

L'ion complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$ est très coloré (rouge sang) : sa coloration est perceptible dès que sa concentration atteint $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Dans 500 mL d'eau, on dissout $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de chlorure de fer (III) et $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de thiocyanate de sodium ($NaSCN$). Calculer les concentrations des espèces suivantes à l'équilibre : Fe^{3+} , SCN^- et $[Fe(SCN)]^{2+}$. La solution est-elle colorée ?
- Il est possible de faire disparaître la coloration rouge par ajout d'ions fluorure F^- . En effet, les ions fluorure donnent avec les ions fer (III) le complexe $[FeF]^+$.
 - Ecrire la réaction prépondérante traduisant la disparition de la couleur rouge. Calculer sa constante d'équilibre.
 - Quelle concentration c d'ions fluorure F^- doit-on introduire en solution pour faire disparaître la teinte rouge due au complexe $[Fe(SCN)]^{2+}$? On pourra se placer à la limite de disparition de la coloration rouge et écrire des bilans de matière pour les différentes espèces entre l'état initial et la disparition de la coloration.

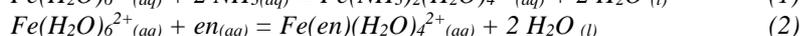
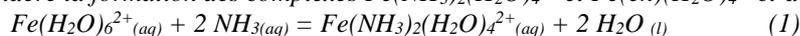
Exercice 4 : pH et complexation

Les ions Cu^{2+} peuvent donner avec les ions cyanure CN^- , comme seul complexe stable, le complexe de formule $Cu(CN)_4^{2-}$. Données : $\log \beta_4 = 27,3$; $pK_a(HCN/CN^-) = 9,2$.

- Tracer le diagramme de prédominance associé à ce complexe.
- On considère $1,0 \text{ L}$ de solution S contenant le complexe $Cu(CN)_4^{2-}$ à une concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$. On ajoute sans dilution 40 mmol d'ions oxonium (H_3O^+). Déterminer la composition de la solution à l'équilibre ainsi que son pH.

Exercice 4 : Effet chélate

On considère la formation des complexes $Fe(NH_3)_2(H_2O)_4^{2+}$ et $Fe(en)(H_2O)_4^{2+}$ ci-dessous :



- Comparer qualitativement les entropies standards ΔrS_1° et ΔrS_2° des réactions (1) et (2).
- En admettant que $\Delta rH_1^\circ \approx \Delta rH_2^\circ$, justifier alors que $\log \beta_2 = 2,2$ pour $M = Fe^{2+}$ et $L = NH_3$ soit inférieur à $\log \beta_1$ pour $M = Fe^{2+}$ et $L = en$. Conclure sur le complexe le plus stable : $Fe(NH_3)_2(H_2O)_4^{2+}$ ou $Fe(en)(H_2O)_4^{2+}$.

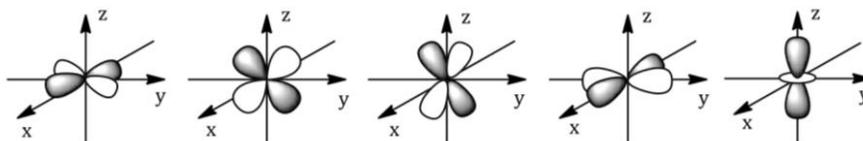
Exercice 5 : Liaison σ métal - ligand

Analyser les recouvrements entre les différentes orbitales d d'un métal et l'orbitale 1s d'un ligand hydrogène (s'approchant suivant l'axe x ou l'axe z).

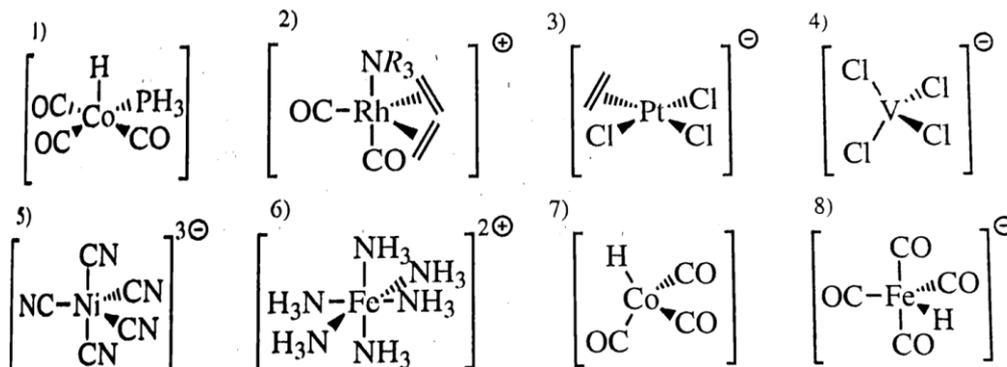
Identifier un recouvrement qui :

- 1) contribue à l'établissement de la liaison σ entre le métal et le ligand hydrogène
- 2) ne contribue pas à l'établissement de la liaison σ entre le métal et le ligand hydrogène
- 3) est en défaveur de l'établissement de la liaison σ entre le métal et le ligand hydrogène

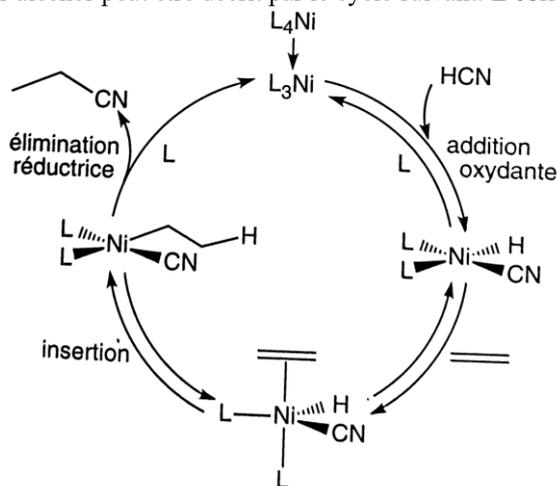
On rappelle le schéma des orbitales d :

**Exercice 6 : Evolution du nombre d'oxydation d'un centre métallique lors de l'hydrocyanation des alcènes**

1. Déterminer le nombre d'oxydation du centre métallique dans chacun des complexes suivants :



2. Le processus d'hydrocyanation sur les alcènes peut être décrit par le cycle suivant. L correspond au ligand P(O-o-tolyl)₃



- a. Ecrire l'équation-bilan de la réaction
- b. Indiquer pour chaque complexe le nombre d'oxydation du métal. Vos réponses sont-elles cohérentes avec le nom des étapes indiquées sur le cycle ?

Exercice 7 : Dureté d'une eau

- La dureté d'une eau est exprimée en degré hydrotimétrique $^{\circ}TH$: $1^{\circ}TH$ correspond à une concentration de $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions calcium, Ca^{2+} . Si $^{\circ}TH < 15$, l'eau est dite douce, tandis que si $^{\circ}TH > 15$, l'eau est qualifiée de dure.
- Les ions calcium présents dans une eau peuvent être dosés par l'acide éthylènediaminetétraacétique H_4EDTA , noté plus simplement H_4Y , qui est un tétraacide.
- Les ions calcium forment un complexe CaY^{2-} incolore avec l'ion éthylènediamine-tétraacétate, Y^{4-} .
- Le dosage des ions calcium est effectué dans un tampon ammoniacal de $\text{pH} = 10$ en présence d'un indicateur de fin de réaction le Noir Eriochrome T° , triacide noté $(\text{Na}^+, \text{H}_3\text{I}^-)$. Les ions calcium forment un complexe CaI^{2-} rouge couleur lie de vin avec cet indicateur de fin de réaction.
- Un volume de 50,0 mL d'une eau minérale, en présence de 10 mL de tampon ammoniacal et d'une pointe de spatule de Noir Eriochrome T° , est dosé par le dihydrogénééthylènediaminetétraacétate de sodium, $(2 \text{Na}^+, \text{H}_2\text{Y}^{2-})$, à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le virage a lieu pour un volume de 16,0 mL de solution titrante versée.

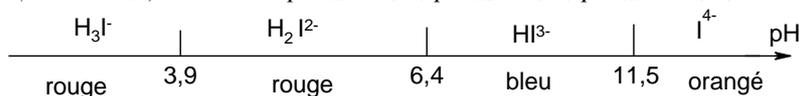
- a. Sous quelle forme prédominante se trouve l'indicateur de fin de réaction non complexé à $\text{pH} = 10$?
 - b. Ecrire l'équation de la réaction dans le mélange tamponné, lors de l'ajout de l'indicateur de fin de réaction, avant tout ajout de réactif titrant. Donner la constante d'équilibre de cette réaction. Quelle est alors la couleur du mélange ?
- a. Tracer le diagramme de prédominance acidobasique des différentes formes acidobasiques de l'EDTA en fonction du pH. Quelle espèce prédomine à $\text{pH} = 10$?
 - b. Ecrire l'équation de la réaction, dans le mélange tamponné, lors de l'ajout du réactif titrant avant l'équivalence. Donner la constante d'équilibre de cette réaction. Quelle est alors la couleur du mélange ?
- a. Ecrire l'équation de la réaction, dans le mélange tamponné, lors de l'ajout de réactif titrant à l'équivalence. Donner la constante d'équilibre de cette réaction. Quelle est alors la couleur du mélange ?
 - b. Conclure sur l'utilisation de l'indicateur de fin de réaction pour la détection de l'équivalence.
- Calculer le titre hydrotimétrique de l'eau minérale.

Données

- Constantes d'acidité :

- acide éthylènediaminetétraacétique : $pK_{A1} = 2,0$; $pK_{A2} = 2,7$; $pK_{A3} = 6,2$; $pK_{A4} = 10,3$;

- Noir Eriochrome T° (noté NaH_3I) ou N.E.T. : $pK'_{A1} = 3,9$; $pK'_{A2} = 6,4$; $pK'_{A3} = 11,5$;



- $pK_A = pK_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$;

- Constante de stabilité globale de complexes : CaY^{2-} : $\beta = 10^{10,7}$

CaI^{2-} : $\beta' = 10^{5,4}$