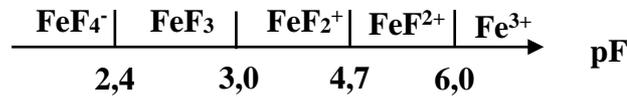


Correction TD Chimie n°9 : Equilibres de complexation en solution aqueuse

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

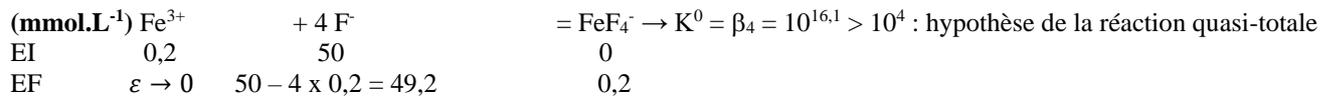
- $pF = -\log\left(\frac{[F^-]}{C^0}\right)$: donc plus pF est élevé, moins le complexe est lié à d'ions fluorure. Donc **de gauche à droite pour les espèces prédominantes : FeF_4^- , FeF_3 , FeF_2^+ , FeF^{2+} , Fe^{3+}**
- Le diagramme de prédominance des différents complexes en fonction de pF est :



- Exemple de calcul de frontière entre FeF_2^+ et FeF^{2+} :

$$\begin{aligned} FeF^{2+} + F^- &= FeF_2^+ & K^0 &= \frac{\beta_2}{\beta_1} = 10^{4,7} \\ K^0 &= \frac{[FeF_2^+]_{eq} C^0}{[FeF^{2+}]_{eq} [F^-]_{eq}} & \text{à la frontière : } & [FeF_2^+]_{eq,f} = [FeF^{2+}]_{eq,f} \\ \Rightarrow K^0 &= \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{C^0}{[F^-]_{eq,f}} \Rightarrow \log\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\right) = -\log\left(\frac{[F^-]_{eq,f}}{C^0}\right) = pF_f = 4,7 \end{aligned}$$

- Par lecture du diagramme de prédominance, l'espèce prédominante lorsque **pF = 5,3** est **FeF^{2+}** . Pour **pF = -log(9,0.10⁻⁴) = 3,0**, **FeF_3 et FeF_2^+** sont en égale quantité et prédominent devant les autres espèces.
- On remarque que les ions fluorure sont en large excès par rapport aux ions fer (III). On peut donc faire l'hypothèse que l'espèce majoritaire sera le complexe FeF_4^- .
La réaction se déroulant en solution est donc :



pF = -log(49,2 x 10⁻³) = 1,3 < 1,4 : le diagramme de prédominance montre que le complexe FeF_4^- est bien majoritaire en solution.

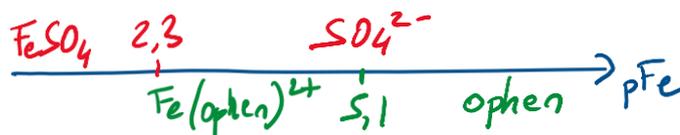
A l'état final, le système contient donc les ions fluorure à la concentration de **49,2 mmol.L⁻¹** et le complexe FeF_4^- à la concentration de **0,2 mmol.L⁻¹**. La concentration résiduelle en ions Fe^{3+} peut être déterminée avec la constante d'équilibre :

$$K^0 = \beta_4 = \frac{[FeF_4^-]_{eq} C^0}{[Fe^{3+}]_{eq} [F^-]_{eq}} \Rightarrow [Fe^{3+}]_{eq} = \frac{[FeF_4^-]_{eq} C^0}{\beta_4 [F^-]_{eq}} \Rightarrow [Fe^{3+}]_{eq} = 2,7 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 2 : Formation de complexes

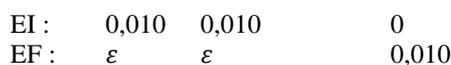
- $\beta'_1 > \beta_1$: le complexe le plus stable est $[Fe(ophen)]^{2+}$**

Domaines de prédominance en échelle pFe :



Remarque : sur une échelle en pFe, l'espèce à droite est celle qui n'est pas constitué d'ions Fe^{2+}

- (mol/L) **$Fe^{2+} + ophen = [Fe(ophen)]^{2+}$ $K_1^0 = \beta'_1 = 10^{5,1} \gg 1$: hypothèse de la transformation quasi-totale**



A l'équilibre : **$[Fe(ophen)]^{2+}_{eq} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$**

Vérification de l'hypothèse :

$$K_1^0 = \frac{[Fe(ophen)]^{2+}]_{eq} C^0}{[Fe^{2+}]_{eq} [ophen]_{eq}} = \frac{[Fe(ophen)]^{2+}]_{eq} C^0}{\varepsilon^2} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{[Fe(ophen)]^{2+}]_{eq} C^0}{K_1^0}} \Rightarrow \varepsilon = 8,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : \text{ l'hypothèse est validée}$$

Et à l'équilibre : $[Fe^{2+}]_{eq} = [ophen]_{eq} = 8,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3. $[FeSO_4]$ et $ophen$ ont deux domaines de prédominance disjoints, ces espèces sont incompatibles et vont réagir favorablement ensemble.

$$[FeSO_4] + ophen = [Fe(ophen)]^{2+} + SO_4^{2-} \quad K_2^0 = \frac{\beta'_1}{\beta_1} = 10^{2,8} \gg 1 : \text{ hypothèse de la transformation quasi-totale}$$

(mol/L)		$[FeSO_4]$	$+ ophen$	$= [Fe(ophen)]^{2+}$	$+ SO_4^{2-}$
	EI :	0,010	0,010	0	0
	EF :	ε	ε	0,010	0,010

Vérification de l'hypothèse :

$$K_2^0 = \frac{[Fe(ophen)]^{2+}]_{eq} [SO_4^{2-}]_{eq}}{[FeSO_4]_{eq} [ophen]_{eq}} = \left(\frac{0,010}{\varepsilon}\right)^2 \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{0,010}{K_2^0}} \Rightarrow \varepsilon = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ qui ne peut être considérée comme } \ll 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : \text{ l'hypothèse n'est pas validée.}$$

(mol/L)		$[FeSO_4]$	$+ ophen$	$= [Fe(ophen)]^{2+}$	$+ SO_4^{2-}$
	EI :	0,010	0,010	0	0
	EF :	$0,010 - \xi_{v,eq}$	$0,010 - \xi_{v,eq}$	$\xi_{v,eq}$	$\xi_{v,eq}$

A l'équilibre :

$$K_2^0 = \frac{[Fe(ophen)]^{2+}]_{eq} [SO_4^{2-}]_{eq}}{[FeSO_4]_{eq} [ophen]_{eq}} = \left(\frac{\xi_{v,eq}}{0,010 - \xi_{v,eq}}\right)^2 \Rightarrow \frac{\xi_{v,eq}}{0,010 - \xi_{v,eq}} = \sqrt{K_2^0} \Rightarrow \xi_{v,eq} = \frac{0,010 \times \sqrt{K_2^0}}{1 + \sqrt{K_2^0}}$$

$$\Rightarrow \xi_{v,eq} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Etat final : $[FeSO_4]_{eq} = [ophen]_{eq} = 0,010 - \xi_{v,eq} = 3,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $[Fe(ophen)]^{2+}]_{eq} = [SO_4^{2-}]_{eq} = \xi_{v,eq} = 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Exercice 3 : Echange de ligands

1. $Fe^{3+} + SCN^- = [Fe(SCN)]^{2+} \quad K_1^0 = 10^{2,1} \gg 1 : \text{ hypothèse de la transformation quasi-totale (hypothèse possiblement fautive vue la valeur de la constante)}$

(mol/L)		Fe^{3+}	$+ SCN^-$	$= [Fe(SCN)]^{2+}$
	EI :	$2,00 \times 10^{-3}$	$10,0 \times 10^{-3}$	0
	EF :	ε	$8,00 \times 10^{-3}$	$2,00 \times 10^{-3}$

Vérification de l'hypothèse : $K_1^0 = \frac{[Fe(SCN)]^{2+}]_{eq} C^0}{[Fe^{3+}]_{eq} [SCN^-]_{eq}} \Rightarrow [Fe^{3+}]_{eq} = \frac{[Fe(SCN)]^{2+}]_{eq} C^0}{K_1^0 [SCN^-]_{eq}} \Rightarrow [Fe^{3+}]_{eq} = \varepsilon = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ qui n'est bien sûr pas $\ll 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : \text{ l'hypothèse n'est pas validée.}$

(mol/L)		Fe^{3+}	$+ SCN^-$	$= [Fe(SCN)]^{2+}$
	EI :	$2,00 \times 10^{-3}$	$10,0 \times 10^{-3}$	0
	EF :	$2,00 \times 10^{-3} - \xi_{v,eq}$	$10,00 \times 10^{-3} - \xi_{v,eq}$	$\xi_{v,eq}$

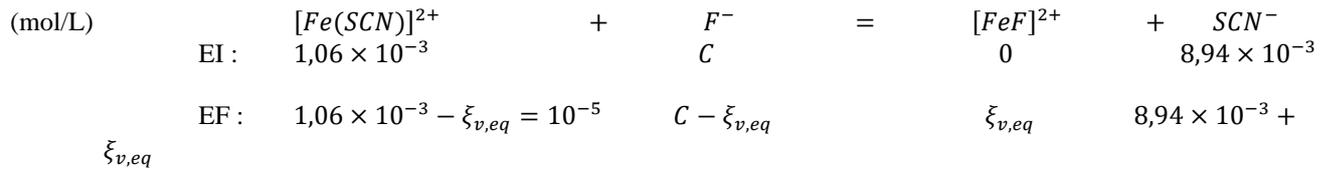
$$K_1^0 = 10^{2,1} = \frac{\xi_{v,eq} C^0}{(10,00 \times 10^{-3} - \xi_{v,eq}) \times (2,00 \times 10^{-3} - \xi_{v,eq})}$$

La résolution de l'équation du 2nd degré (en gardant la racine positive inférieure à $2,00 \times 10^{-3}$, donne : $\xi_{v,eq} = 1,06 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [[Fe(SCN)]^{2+}]_{eq} > 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : \text{ la solution est bien colorée.}$

- 2.

a. $[Fe(SCN)]^{2+} + F^- = [FeF]^{2+} + SCN^- \quad K_2^0 = \frac{\beta_F}{\beta_{SCN}} = 10^{3,1}$

b. A la limite de la disparition de la couleur rouge $[[Fe(SCN)]^{2+}]_{eq} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$



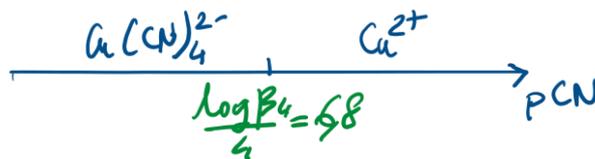
Avec : $1,06 \times 10^{-3} - \xi_{v,eq} = 10^{-5} \Rightarrow \xi_{v,eq} = 1,05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$K_2^0 = 10^{3,1} = \frac{[[FeF]^{2+}]_{eq} [SCN^-]_{eq}}{[[Fe(SCN)]^{2+}]_{eq} [F^-]_{eq}} = \frac{(\xi_{v,eq}) \times (8,94 \times 10^{-3} + \xi_{v,eq})}{10^{-5} \times (C - \xi_{v,eq})} = \frac{1,05 \times 10^{-3} \times 10^{-2}}{10^{-5} \times (C - 1,05 \times 10^{-3})}$$

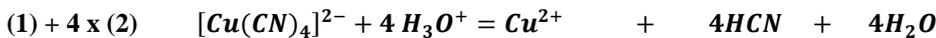
$$\Rightarrow C = 1,05 \times 10^{-3} + \frac{1,05}{10^{3,1}} \Rightarrow C = 1,88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Exercice 4 : pH et complexation

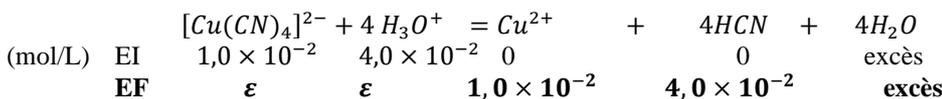
1. Diagramme de prédominance (voir cours) :



2.



$K^0 = K_1^0 \times (K_2^0)^4 = 10^{9,5}$ H = quasi-quantitative



$$K_2^0 = \frac{[Cu^{2+}]_{eq} ([HCN]_{eq})^4}{[[Cu(CN)_4]^{2-}]_{eq} ([H_3O^+]_{eq})^4}$$

$$\Rightarrow \varepsilon^5 = \frac{[Cu^{2+}]_{eq} ([HCN]_{eq})^4}{K_2^0} \Rightarrow \varepsilon = 3,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \ll 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} : \text{H validée}$$

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{eq}}{c^0}\right) = -\log\left(\frac{\varepsilon}{c^0}\right) \Rightarrow pH = 3,4$$

Remarque :

1) $pH < pK_a + 1$: HCN est majoritaire devant CN^-

2) $K_a = \frac{[CN^-]_{eq} [H_3O^+]_{eq}}{[HCN]_{eq} c^0} \Rightarrow [CN^-]_{eq} = \frac{K_a [HCN]_{eq} c^0}{[H_3O^+]_{eq}} \Rightarrow [CN^-]_{eq} = 6,6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow pCN = 7,2$: domaine de prédominance de Cu^{2+}

Exercice 4 : Effet chélate

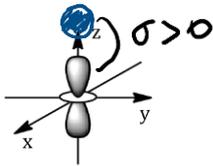
- $\Delta_r S_1^0 \approx 0$: 3 entités chimiques donnant 3 entités chimiques, le désordre est quasiment constant donc l'entropie aussi
 $\Delta_r S_2^0 > 0$: 2 entités chimiques donnant 3 entités chimiques, le désordre augmente, donc l'entropie aussi
- En admettant que $\Delta_r H_1^0 \approx \Delta_r H_2^0$, 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 $Fe(en)(H_2O)_4^{2+}$.

$$K^0 = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}\right)$$

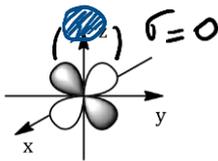
$$\Delta_r S_2^0 > \Delta_r S_1^0 \text{ et } \Delta_r H_2^0 \approx \Delta_r H_1^0 \quad \Rightarrow \quad K_2^0 > K_1^0$$

Exercice 5 : Liaison σ métal - ligand

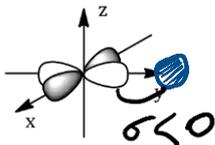
- contribue à l'établissement de la liaison σ entre le métal et le ligand hydrogène



- ne contribue pas à l'établissement de la liaison σ entre le métal et le ligand hydrogène

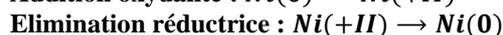
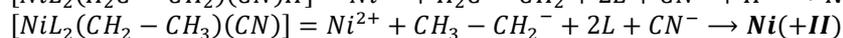
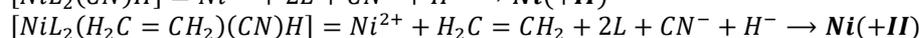
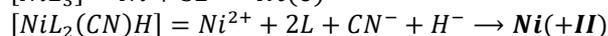
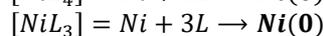
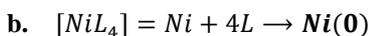


- est en défaveur de l'établissement de la liaison σ entre le métal et le ligand hydrogène

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

- $[Co(CO)_3H(PH_3)] = Co^+ + 3CO + PH_3 + H^- \rightarrow Co(I)$
 - $[Rh(CO)_2(NR_3)(H_2C = CH_2)_2]^+ = Rh^+ + 2CO + NR_3 + 2(H_2C = CH_2) \rightarrow Rh(I)$
 - $[PtCl_3(H_2C = CH_2)]^- = Pt^{4+} + 3Cl^- + (H_2C = CH_2) \rightarrow Pt(+IV)$
 - $[VCl_4]^- = V^{3+} + 4Cl^- \rightarrow V(+III)$
 - $[Ni(CN)_6]^{3-} = Ni^{3+} + 6CN^- \rightarrow Ni(+III)$
 - $[Fe(NH_3)_6]^{2+} = Fe^{2+} + 6NH_3 \rightarrow Fe(+II)$
 - $[Co(CO)_3H] = Co^+ + 3CO + H^- \rightarrow Co(+I)$
 - $[Fe(CO)_4H]^- = Fe + H^- \rightarrow Fe(0)$

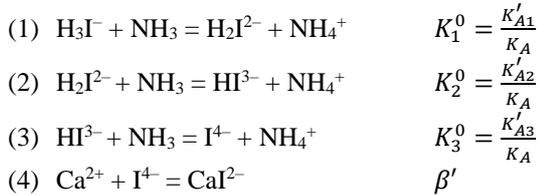
2.



Exercice 7 : Dureté d'une eau

1. a. A partir du diagramme de prédominance fourni, à **pH = 10**, l'indicateur de fin de réaction se trouve sous la forme prédominante **HI³⁻**

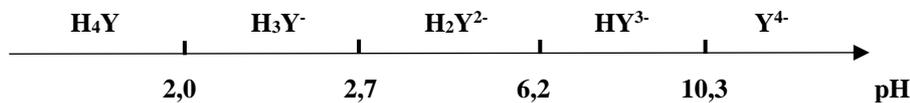
b. Lors de l'ajout de l'indicateur de fin de réaction, le bilan de la réaction, en tampon ammoniacal, peut s'écrire comme la somme des 4 réactions suivantes (échelle des pK_a à tracer) :



La constante de cette réaction est : $K = \frac{K'_{A1} \times K'_{A2} \times K'_{A3}}{K_A^3} \times \beta' = \frac{10^{-3,9} \times 10^{-6,4} \times 10^{-11,5}}{(10^{-9,2})^3} \times 10^{5,4} = 10^{11,2} > 10^4 \rightarrow$ quasi-totale

La solution est donc initialement de **couleur rouge lie de vin, imposée par le complexe CaI²⁻**.

2. a. Diagramme de prédominance acidobasique des différentes formes acidobasiques de l'EDTA en fonction du pH :



A **pH = 10**, l'espèce prédominante est **HY³⁻**.

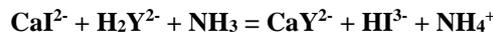
b. De la même manière que pour la question 1)b), lors de l'ajout de titrant, (2 Na⁺, H₂Y²⁻) avant l'équivalence, le bilan de la réaction de titrage, en tampon ammoniacal, s'écrit :



La constante de cette réaction est : $K = \frac{K_{A3} \times K_{A4}}{K_A^2} \times \beta = \frac{10^{-10,3} \times 10^{-6,2}}{(10^{-9,2})^2} \times 10^{10,7} = 10^{12,6} > 10^4 \rightarrow$ totale

Avant l'équivalence, il reste en solution des ions libres Ca²⁺. Une partie d'entre eux, reste complexée à l'indicateur coloré, selon la réaction donnée en 1.b. **La solution est donc toujours de couleur rouge lie de vin, imposée par le complexe CaI²⁻**.

3. a. A l'équivalence les ions calcium « libres » ont été entièrement titrés. Sont donc présents en solution: CaY²⁻, CaI²⁻ et le tampon ammoniacal. Le complexe CaY²⁻ étant plus stable que le complexe CaI²⁻, un transfert de cation métallique a lieu dès que l'équivalence est dépassée (donc en présence d'un excès d'EDTA). Le bilan s'écrit, en fonction du réactif titrant (H₂Y²⁻) présent dans la burette, et de l'indicateur sous sa forme prédominante au pH de la solution (HI³⁻) :



$K = \frac{K_{A3} \times K_{A4} \times \beta}{K_A \times K'_{A3} \times \beta'} = \frac{10^{-10,3} \times 10^{-6,2} \times 10^{10,7}}{10^{-9,2} \times 10^{-11,5} \times 10^{5,4}} = 10^{9,5} > 10^4 \rightarrow$ totale

La solution, une fois l'équivalence dépassée, est donc de couleur bleue, imposée par HI³⁻.

b. L'équivalence sera donc détectée par un changement de couleur : la solution vire du rouge lie de vin au bleu.

4. A l'équivalence : $n_{\text{edta}} = n_{\text{Ca}^{2+}} \Rightarrow [\text{H}_2\text{Y}_2^-]V_E = [\text{Ca}^{2+}]_0V_{\text{eau}} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]_0 = \frac{[\text{H}_2\text{Y}_2^-]V_E}{V_{\text{eau}}}$
 $\Rightarrow A.N. : [\text{Ca}^{2+}]_0 = \frac{0,010 \times 16}{50} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow d = 32 \text{ }^\circ\text{TH}$.