

TD Chimie n°9 : Transformations modélisées par des réactions de complexation - décomplexation

Exercice 1: Autour du chlorure d'or (III)

Données à 298 K :

Constante de formation globale de $[\text{AuCl}_4]^-$: $\beta = 10^{30}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$

Le chlorure d'or (III) ou chlorure aurique, est l'une des espèces chimiques les plus communes contenant de l'or. Il se présente sous la forme d'un solide rouge $\text{AuCl}_{3(s)}$ ou sous la forme d'un complexe $[\text{AuCl}_4]^-$ en présence d'acide chlorhydrique. Cette espèce chimique est utilisée comme catalyseur dans certaines réactions organiques.

Au laboratoire le chlorure d'or (III) est obtenu sous la forme du complexe $[\text{AuCl}_4]^-$ par action sur l'or métallique d'un excès du mélange d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) et d'acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$) en solution aqueuse, appelé « eau régale ».

Selon le pH de la solution le complexe $[\text{AuCl}_4]^-$ peut se transformer en différents complexes $[\text{AuCl}_x(\text{HO})_y]^-$ (où les indices x et y sont des entiers positifs ou nuls tels que $x + y = 4$) dont les pourcentages en fonction du pH de la solution sont représentés sur la **figure 1** pour une solution de concentration initiale donnée en complexe $[\text{AuCl}_4]^-$, les lettres de **A** à **E** étant relatives à chacun des complexes :

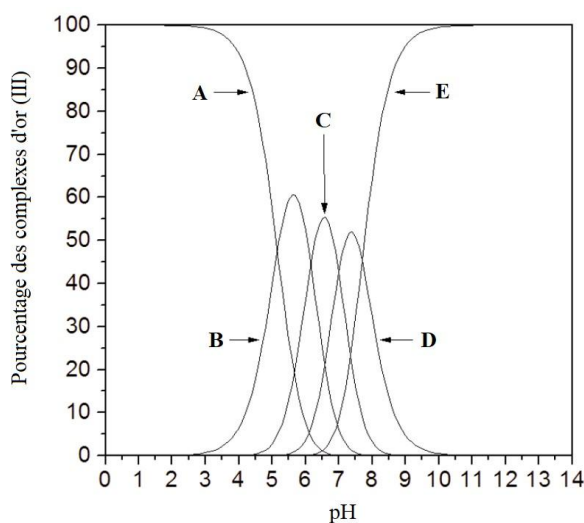
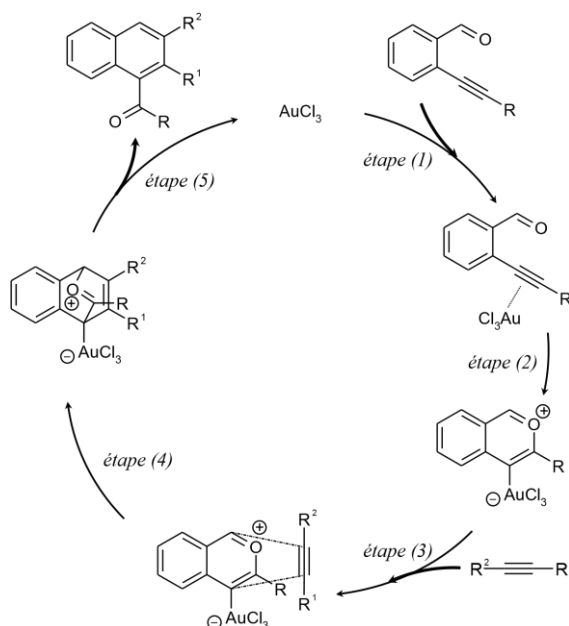


Figure 1

1. Après avoir identifié chacune des espèces chimiques **A** à **E** apparaissant sur le graphique de la **figure 1**, déduire dans quel intervalle de pH il faut travailler lors de la préparation du complexe $[\text{AuCl}_4]^-$ en solution.
2. Déterminer la valeur de la constante de complexation β' du complexe $[\text{AuCl}_3(\text{HO})]^-$ sachant que la concentration en quantité de matière en ions chlorure est constante et égale à : $[\text{Cl}^-] = C_0 = 0,10 \text{ mol/L}$.
3. Le chlorure d'or (III) sous sa forme AuCl_3 peut servir de catalyseur lors de synthèses organiques, telle que la synthèse de cétones aromatiques à partir d'alcynes proposée par Y. Yamamoto en 2002 et dont le cycle catalytique est représenté ci-dessous :



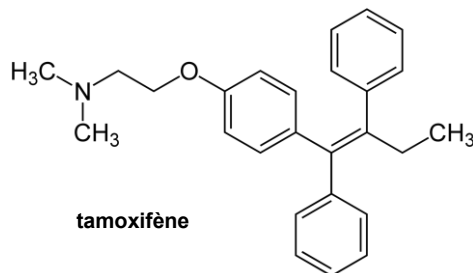
- Écrire l'équation bilan catalysée par AuCl_3 .

- Préciser, en justifiant, si l'étape (5) pourrait ou non être qualifiée d'élimination réductrice (élimination s'accompagnant d'une réduction de l'élément Au)

Exercice 2: Le tamoxifène

Utilisé dans la lutte contre certaines tumeurs malignes, le **tamoxifène**, synthétisé à partir de la 2-phényl-butyrophénone, inhibe la prolifération des cellules cancéreuses en se liant aux récepteurs d'oestrogène.

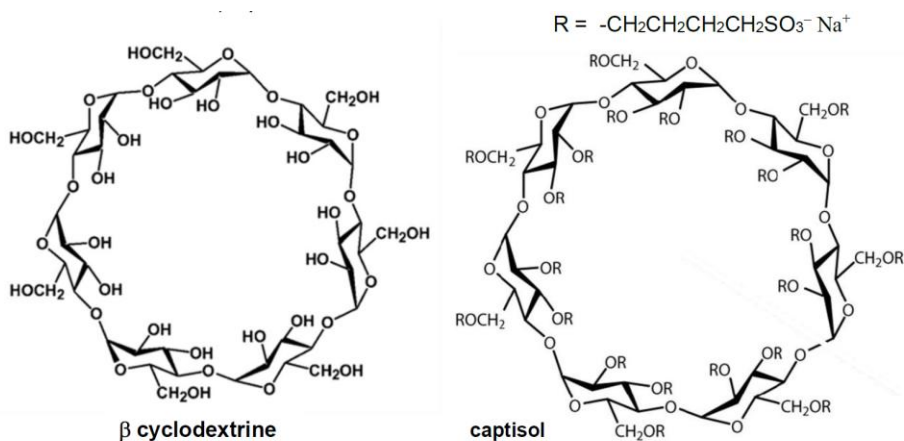
Toutefois cette molécule est très peu soluble en milieu aqueux biologique ; ce qui perturbe son assimilation, l'administration se faisant généralement par voie orale.



L'ajout de **β cyclodextrine** permet d'accroître sa solubilité et d'augmenter ainsi son efficacité en facilitant son passage dans le milieu biologique grâce à une encapsulation du tamoxifène par la molécule de cyclodextrine.

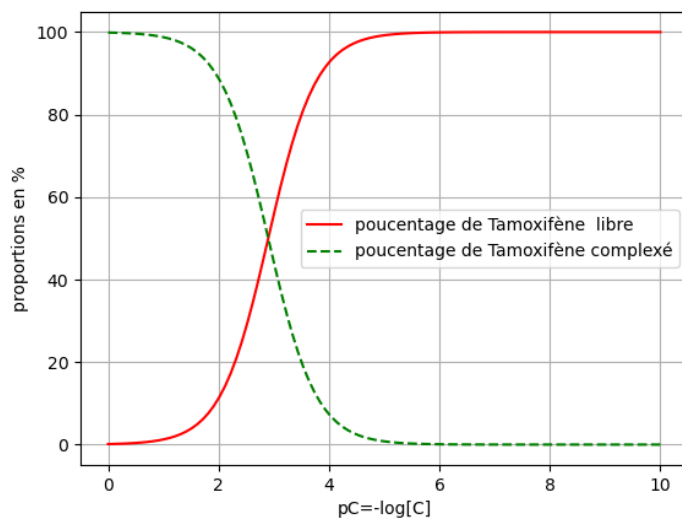
Le captisol est encore plus efficace que la β cyclodextrine pour solubiliser le tamoxifène et à l'avantage de présenter moins d'effets secondaires au niveau des reins.

La β cyclodextrine est un composé polycyclique formé de 7 unités glucopyranose. Le captisol est un dérivé sulfoné de la β cyclodextrine



Après avoir expliqué l'origine de la faible solubilité du tamoxifène et le rôle des cyclodextrines pour accroître sa solubilisation en milieu biologique, proposez une méthode de préparation d'une solution de concentration totale $C_T = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en tamoxifène contenant 99% de principe actif assimilable. Vous déterminerez pour cela les proportions des réactifs à utiliser en vous aidant des courbes fournies dans le document.

DOCUMENT : courbes de distribution des espèces du tamoxifène en fonction de la concentration en captisol C et script en langage python.



Exercice 2 : Formation de complexes

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

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

1. Dans 500 mL d'eau, on dissout 1,00.10⁻³ mol de chlorure de fer (III) et 5,00.10⁻³ 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 ?
2. 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 $[FeF]^+$.
 - a. Ecrire la réaction prépondérante traduisant la disparition de la couleur rouge. Calculer sa constante d'équilibre.
 - b. 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.

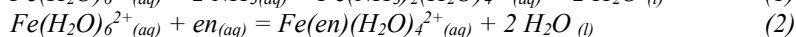
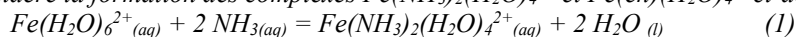
Exercice 4 : pH et complexation

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

1. Tracer le diagramme de prédominance associé à ce complexe.
2. On considère 1,0 L de solution S contenant le complexe $Cu(CN)_4^{2-}$ à une concentration $C = 1,0.10^{-2}$ 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 5 : Effet chélate

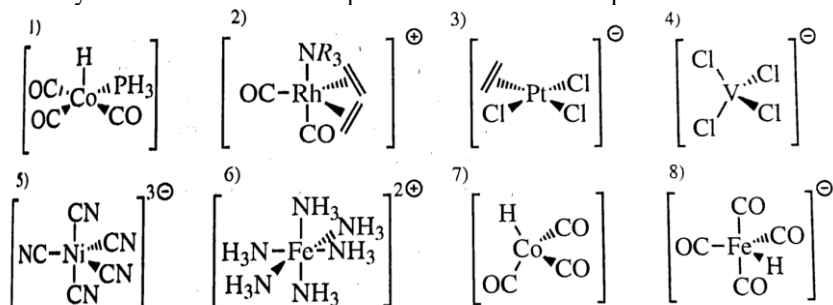
On considère la formation des complexes $Fe(NH_3)_2(H_2O)_4^{2+}$ et $Fe(en)(H_2O)_4^{2+}$ ci-dessous :



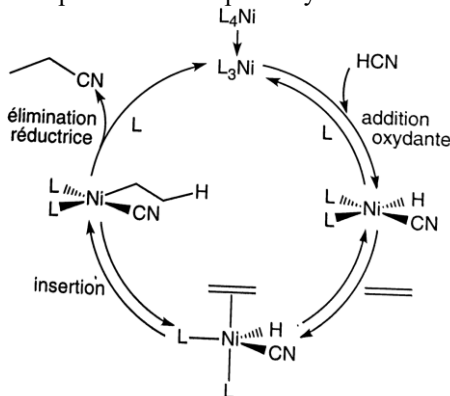
1. Comparer qualitativement les entropies standards ΔrS_1° et ΔrS_2° des réactions (1) et (2).
2. En admettant que $\Delta rH_1^\circ \approx \Delta rH_2^\circ$, justifier alors que $\log \beta_2 = 2,2$ pour $M = Fe^{2+}$ et $L = NH_3$ soit inférieur à $\log \beta_1$ pour $M = Fe^{2+}$ et $L = en$. Conclure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

Exercice 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



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

Exercice 7 : Dureté d'une eau

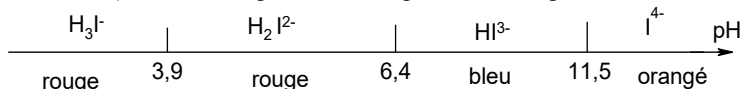
- La dureté d'une eau est exprimée en degré hydrotimétrique °TH : 1°TH correspond à une concentration de $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions calcium, Ca^{2+} . Si °TH < 15, l'eau est dite douce, tandis que si °TH > 15, l'eau est qualifiée de dure.
 - Les ions calcium présents dans une eau 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 pH = 10 en présence d'un indicateur de fin de réaction le Noir Eriochrome T®, triacide noté (Na^+ , H_3I^-). 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 Na^+ , H_2Y^{2-}), à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le virage a lieu pour un volume de 16,0 mL de solution titrante versée.
- Sous quelle forme prédominante se trouve l'indicateur de fin de réaction non complexé à pH = 10 ?
 - 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 ?
 - Tracer le diagramme de prédominance acidobasique des différentes formes acidobasiques de l'EDTA en fonction du pH. Quelle espèce prédomine à pH = 10 ?
 - 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 ?
 - 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 ?
 - 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-} : $\beta' = 10^{5,4}$