

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

Exercice 1: Synthèse, utilisation et recyclage du chlorure d'or (III)

1. À pH faible, les espèces comportant moins d'ions hydroxyde sont prédominantes, on attribue donc la courbe A à AuCl_4^- , la courbe B à AuCl_3OH^- , la courbe C à $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$, la courbe D à $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$ et la courbe E à $\text{Au}(\text{OH})_4^-$. La synthèse doit donc se faire dans un domaine de $\text{pH} < 5$ pour conserver la prédominance de AuCl_4^- .

2. (1) $[\text{AuCl}_3\text{HO}]^-(\text{aq}) = \text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ $\frac{1}{\beta_1}$,
 (2) $\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 4 \text{Cl}^-(\text{aq}) = [\text{AuCl}_4]^- (\text{aq})$ β
 (3) = (1) + (2) $[\text{AuCl}_3\text{HO}]^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = [\text{AuCl}_4]^- (\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ $K^0 = \frac{\beta}{\beta_1}$

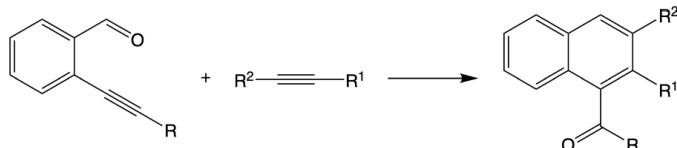
$$\text{avec } K^0 = \frac{[[\text{AuCl}_4^-]_{eq}[\text{HO}^-]_{eq}}{[[\text{AuCl}_3\text{HO}^-]_{eq}[\text{Cl}^-]_{eq}} \Rightarrow \frac{\beta}{\beta'} = \frac{[[\text{AuCl}_4^-]_{eq}[\text{HO}^-]_{eq}}{[[\text{AuCl}_3\text{HO}^-]_{eq}[\text{Cl}^-]_{eq}}$$

A l'intersection des courbes de distribution de A et B : $[[\text{AuCl}_4^-]]_{eq} = [[\text{AuCl}_3\text{HO}^-]]_{eq}$

$$\Rightarrow \frac{\beta}{\beta'} = \frac{[\text{HO}^-]_{eq}}{[\text{Cl}^-]_{eq}} = \frac{K_e}{[\text{Cl}^-]_{eq} \times 10^{-pH_f}} \Rightarrow \beta' = \frac{\beta \times [\text{Cl}^-]_{eq} \times 10^{-pH_f}}{K_e} = \frac{\beta \times C_0 \times 10^{-pH_f}}{K_e} \text{ avec } pH_f \approx 5,2$$

$$AN : \beta' = \frac{10^{24,5} \times 0,1 \times 10^{-5,2}}{10^{-14}} = 10^{32,3}$$

3. AuCl_3 catalyse la réaction d'équation bilan :



L'étape (5) ne peut être qualifiée d'élimination réductrice car elle ne change pas le n.o. de l'élément Au : + III

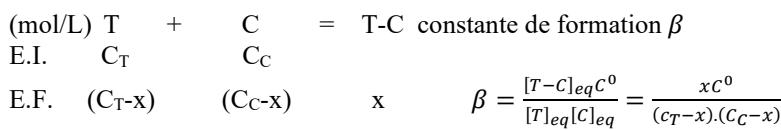
Exercice 2: Le tamoxifène

1. Le tamoxifène comporte un grand nombre de liaisons peu polaires (essentiellement C-C et C-H) => Il est donc très peu soluble en milieu biologique aqueux.

Les cyclodextrines comportent un grand nombre de fonctions alcool polaires et sont donc solubles dans l'eau. Le schéma de leur structure permet de voir que les groupes polaires O-H hydrophiles sont tournés vers l'extérieur de la molécule et permettront à celle-ci de s'entourer de molécule d'eau pour la solvater lors de la dissolution. Au contraire l'intérieur de la structure comporte des liaisons C-H apolaires qui pourront interagir efficacement avec une molécule peu polaire comme le tamoxifène en formant un complexe par encapsulation.

Le captisol présente un avantage supplémentaire car les groupes OH y sont remplacés par des groupes $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3^-$ anioniques donc très solubles dans l'eau augmentant ainsi la solubilisation du complexe tamoxifène-captisol.

2. Le tamoxifène (T) est le principe actif. Il sera assimilable sous forme complexée par le captisol (C) grâce à la formation d'un complexe (T-C) supposé très stable :



$$\begin{aligned}
 \text{On veut } x = 0,99 \cdot C_T \text{ pour avoir 99\% du tamoxifène sous forme assimilable} \Rightarrow \beta &= \frac{0,99 C_T C^0}{0,01 C_T \cdot (C_C - 0,99 C_T)} = \frac{99 C^0}{C_C - 0,99 C_T} \\
 \Rightarrow C_C - 0,99 C_T &= \frac{99 C^0}{\beta} \Rightarrow C_C = \frac{99 C^0}{\beta} + 0,99 C_T \\
 \Rightarrow r &= \frac{C_C}{C_T} = \frac{99 C^0}{C_T \cdot \beta} + 0,99
 \end{aligned}$$

Estimation de la valeur de β à partir des courbes de distribution :

$$\beta = \frac{[T-C]_{eq} C^0}{[T]_{eq} [C]_{eq}} \quad \text{à l'intersection des courbes de distribution de T et T-C : } [T - C]_{eq} = [T]_{eq}$$

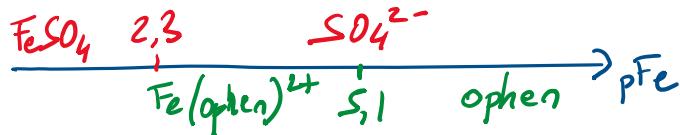
$$\Rightarrow \beta = \frac{c^0}{[c]_{f,eq}} = 10^{2,9} \approx 800$$

$\Rightarrow r = \frac{c_C}{c_T} = 125$: il faut donc mettre un large excès de captisol (car avec $\beta \approx 800$ le complexe n'est pas très stable)

Exercice 2 : Formation de complexes

1. $\beta'_1 > \beta_1$: 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+}

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

EI :	0,010	0,010	0
EF :	ε	ε	0,010

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

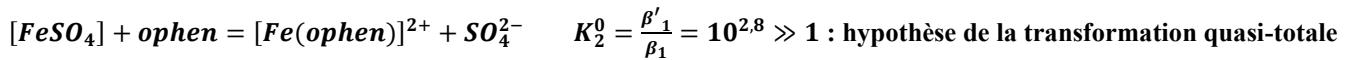
Vérification de l'hypothèse :

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

l'hypothèse est validée

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

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



(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 :

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

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

Exercice 4 : Echange de ligands

1. $Fe^{3+} + SCN^- = [Fe(SCN)]^{2+} \quad K_1^0 = 10^{2,1} \gg 1$: hypothèse de la transformation quasi-totale (hypothèse possiblement fausse 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 : $K_1^0 = \frac{[[Fe(SCN)]^{2+}]_{eq} C^0}{[Fe^{3+}]_{eq} [SCN^-]_{eq}} \Rightarrow [Fe^{3+}]_{eq} = \frac{[[Fe(SCN)]^{2+}]_{eq} C^0}{K_1^0 [SCN^-]_{eq}} \Rightarrow [Fe^{3+}]_{eq} = \varepsilon = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ qui n'est bien sûr pas $\ll 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$: 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 : $\xi_{v,eq} = 1,06 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [[Fe(SCN)]^{2+}]_{eq} > 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: 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 $[[Fe(SCN)]^{2+}]_{eq} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

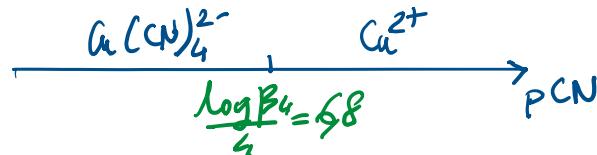
$$\begin{array}{ccccccc} (\text{mol/L}) & & [Fe(SCN)]^{2+} & & F^- & = & [FeF]^{2+} & + & SCN^- \\ \text{EI :} & & 1,06 \times 10^{-3} & & C & & 0 & & 8,94 \times 10^{-3} \\ \text{EF :} & & 1,06 \times 10^{-3} - \xi_{v,eq} = 10^{-5} & & C - \xi_{v,eq} & & \xi_{v,eq} & & 8,94 \times 10^{-3} + \xi_{v,eq} \end{array}$$

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

$$\begin{aligned} K_2^0 = 10^{3,1} &= \frac{[[FeF]^{2+}]_{eq} [SCN^-]_{eq}}{[[Fe(SCN)]^{2+}]_{eq} [F^-]_{eq}} = \frac{(\xi_{v,eq}) \times (8,94 \times 10^{-3} + \xi_{v,eq})}{10^{-5} \times (C - \xi_{v,eq})} = \frac{1,05 \times 10^{-3} \times 10^{-2}}{10^{-5} \times (C - 1,05 \times 10^{-3})} \\ \Rightarrow C &= 1,05 \times 10^{-3} + \frac{1,05}{10^{3,1}} \Rightarrow C = 1,88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 54 : pH et complexation

1. Diagramme de prédominance (voir cours) :



2.

(1) $[Cu(CN)_4]^{2-} = Cu^{2+} + 4 CN^- \quad K_1^0 = \frac{1}{\beta_4} = 10^{-27,3}$

(2) $H_3O^+ + CN^- = HCN + H_2O \quad K_2^0 = 10^{9,2}$

(1) + 4 x (2) $[Cu(CN)_4]^{2-} + 4 H_3O^+ = Cu^{2+} + 4 HCN + 4 H_2O$

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

$$\begin{array}{ccccccc} (\text{mol/L}) & \text{EI} & [Cu(CN)_4]^{2-} + 4 H_3O^+ & = Cu^{2+} & + & 4 HCN & + 4 H_2O \\ & \text{EF} & \epsilon & \epsilon & 0 & 0 & \text{excès} \\ & & & & & & \end{array}$$

$$\begin{aligned} K_2^0 &= \frac{[Cu^{2+}]_{eq} ([HCN]_{eq})^4}{[[Cu(CN)_4]^{2-}]_{eq} ([H_3O^+]_{eq})^4} \\ \Rightarrow \epsilon^5 &= \frac{[Cu^{2+}]_{eq} ([HCN]_{eq})^4}{K_2^0} \Rightarrow \epsilon = 3,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} : \text{H validée} \end{aligned}$$

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

Remarque :

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

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

Exercice 6 : Effet chélate

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

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

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

Exercice 7 : Evolution du nombre d'oxydation d'un centre métallique lors de l'hydrocyanation des alcènes

- 1.

 - $[Co(CO)_3H(PH_3)] = Co^+ + 3CO + PH_3 + H^- \rightarrow \mathbf{Co(I)}$
 - $[Rh(CO)_2(NR_3)(H_2C = CH_2)_2]^+ = Rh^+ + 2CO + NR_3 + 2(H_2C = CH_2) \rightarrow \mathbf{Rh(II)}$
 - $[PtCl_3(H_2C = CH_2)]^- = Pt^{2+} + 3Cl^- + (H_2C = CH_2) \rightarrow \mathbf{Pt(+II)}$
 - $[VCl_4]^- = V^{3+} + 4Cl^- \rightarrow \mathbf{V(+III)}$
 - $[Ni(CN)_5]^{3-} = Ni^{2+} + 5CN^- \rightarrow \mathbf{Ni(+II)}$
 - $[Fe(NH_3)_6]^{2+} = Fe^{2+} + 6NH_3 \rightarrow \mathbf{Fe(+II)}$
 - $[Co(CO)_3H] = Co^+ + 3CO + H^- \rightarrow \mathbf{Co(+I)}$
 - $[Fe(CO)_4H]^- = Fe + H^- \rightarrow \mathbf{Fe(0)}$

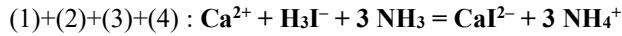
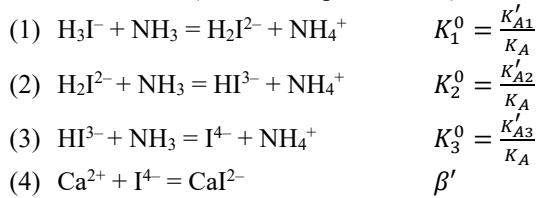
2.
 - $H_2C = CH_2 + HCN = H_3C - CH_2CN$
 - $[NiL_4] = Ni + 4L \rightarrow \mathbf{Ni(0)}$
 $[NiL_3] = Ni + 3L \rightarrow \mathbf{Ni(0)}$
 $[NiL_2(CN)H] = Ni^{2+} + 2L + CN^- + H^- \rightarrow \mathbf{Ni(+II)}$
 $[NiL_2(H_2C = CH_2)(CN)H] = Ni^{2+} + H_2C = CH_2 + 2L + CN^- + H^- \rightarrow \mathbf{Ni(+II)}$
 $[NiL_2(CH_2 - CH_3)(CN)] = Ni^{2+} + CH_3 - CH_2^- + 2L + CN^- \rightarrow \mathbf{Ni(+II)}$

Addition oxydante : $Ni(0) \rightarrow Ni(+II)$
 Elimination réductrice : $Ni(+II) \rightarrow Ni(0)$

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⁻**

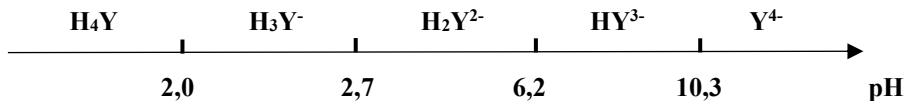
b. Lors de l'ajout de l'indicateur de fin de réaction, le bilan de la réaction, en tampon ammoniacal, peut s'écrire comme la somme des 4 réactions suivantes (échelle des pK_a à tracer) :



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

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⁻**.

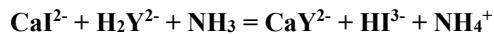
b. De la même manière que pour la question 1)b), lors de l'ajout de titrant, (2 Na⁺, H₂Y²⁻) avant l'équivalence, le bilan de la réaction de titrage, en tampon ammoniacal, s'écrit :



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

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⁻) :



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

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 : $n_{edta} = n_{Ca^{2+}} \Rightarrow [H_2Y^{2-}]V_E = [Ca^{2+}]_0 V_{eau} \Rightarrow [Ca^{2+}]_0 = \frac{[H_2Y^{2-}]V_E}{V_{eau}}$
 $\Rightarrow A.N. : [Ca^{2+}]_0 = \frac{0,010 \times 16}{50} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow d = 32 \text{ }^{\circ}\text{TH.}$