

Exercice 1 :

Donner la charge des ligands CO, Cl, PR₃, H, H₂, CN, I, CH₃, COCH₃, O, NR₃, C₂H₄, C₆H₆, C₅H₅ dans le modèle ionique.

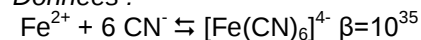
Exercice 2 : Calculer les no du métal central pour chacun de ces complexes :

- a) [Fe(CO)₅] b) [Ir(Cl)(CO)(PPh₃)₂] c) [Mn(CO)₆]⁺ d) [Ni(CN)₅]³⁻
 e) [Zn(Cl)₄]²⁻ f) [V(Cl)₄] g) [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆) h) [Fe(η⁵-C₅H₅)₂]
 i) [Zr(η⁵-C₅H₅)₂(CH₃)⁺ j) [Ti(Cl)₃(CH₃)(PR₃)₂] k) [Ir(Cl)(H)₂(PR₃)₂]
 l) [Ni(H₂O)₆]²⁺

Exercice 3 :

Un étudiant que l'on nommera T.R. manipule pour son TIPE V₀=100mL d'une solution de Fe(CN)₆⁴⁻ à une concentration de 1,0.10⁻² mol.L⁻¹. Par incident il ingère la solution... Déterminer l'état final du système et de T. ? La dose létale moyenne de cyanure est de 50 à 60 mg chez l'humain.

Données :



Masses molaires atomiques en g.mol⁻¹ : 1 C : 12 N : 14

Exercice 4 :

Soit une solution d'ions aluminium (III) de concentration initiale C₀=0,1 mol.L⁻¹.

- a) A partir de quelle valeur de pH l'hydroxyde d'aluminium précipite-t-il ?
 b) La solution initiale contient en plus C₁=1 mol.L⁻¹ d'ions oxalate ; à partir de quelle valeur de pH l'hydroxyde d'aluminium précipite-t-il alors ?

Données : Al(OH)₃(s) : pK_s = 33, Al(C₂O₄)₃³⁻ : logβ = 20.

Exercice 5 :

On souhaite déterminer n pour le complexe CoL_n²⁺. Pour cela, on mesure à 550 nm, dans des cuves de 1 cm, l'absorbance des mélanges suivants : V₀=20 mL de CoCl₂ à C₀=1,25.10⁻⁴ mol.L⁻¹, V mL de solution de L à C=3,75.10⁻⁴ mol.L⁻¹, le tout complété à 100 mL. Seul le complexe absorbe à cette longueur d'onde.

On obtient les résultats suivants où V est le volume en mL et A l'absorbance :

V(mL)	0	6	12	18	24	30
A	0	0.159	0.317	0.478	0.529	0.530

Tracer A en fonction de v et justifier son allure. En déduire la valeur de n et le coefficient d'extinction molaire du complexe à 550 nm.

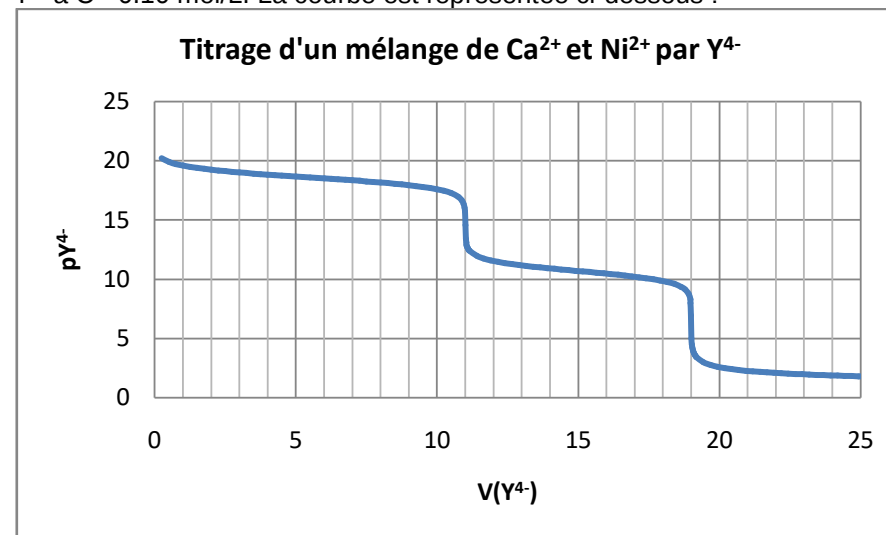
Exercice 6 :

- grâce à un diagramme de prédominance, indiquer les conditions pour que FeSCN²⁺ et Fe(C₂O₄)⁺ soient compatibles ?
- grâce à un diagramme de prédominance, indiquer les espèces qui doivent réagir quantitativement parmi Cu²⁺/Cu(CN)₄²⁻ et Fe³⁺/Fe(CN)₆³⁻. Ecrire la réaction et calculer la constante correspondante.

	FeSCN ²⁺	Fe(C ₂ O ₄) ⁺	Cu(CN) ₄ ²⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻
logβ	2.2	9.4	28	30

Exercice 7 :

On titre V₀=10mL d'une solution mélange de Ca²⁺ et Ni²⁺ par l'EDTA noté Y⁴⁻ à C= 0.10 mol/L. La courbe est représentée ci-dessous :



Pouvait-on s'attendre à l'allure de cette courbe ?

Déterminer la concentration de chaque cation métallique.

Peut-on retrouver les valeurs de pK_d ?

pK_d(CaY²⁻) = 10.6 et pK_d(NiY²⁻)=18.6

Exercice 8* : Étude de la durezza d'une eau**

Dosage préliminaire d'une solution de Ca^{2+} seul :

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® (NET), triacide noté NaH_3I . Les ions calcium forment un complexe $[\text{CaI}]^{2-}$ rouge couleur lie de vin avec cet indicateur de fin de réaction.

Un volume de 50,00 mL d'une eau minérale, en présence de 10 mL de tampon ammoniacal et de Noir Eriochrome T®, est dosé par le dihydrogénééthylènediaminététracétate de sodium, (2Na^+ , H_2Y^{2-}), à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Le virage a lieu pour un volume de 16,00 mL de solution titrante versée.

1. Tracer le diagramme de prédominance acidobasique des différentes formes acidobasiques de l'EDTA en fonction du pH. Quelle espèce prédomine à pH = 10 ?

2. Sous quelle forme prédominante se trouve l'indicateur de fin de réaction non complexé à pH = 10 ?

3. Donner les équations des réactions ayant lieu dans le milieu considéré :

- lors de l'ajout de l'indicateur de fin de réaction ;
- lors de l'ajout de titrant, (2Na^+ , H_2Y^{2-}) avant l'équivalence ;
- lors de l'ajout de titrant, (2Na^+ , H_2Y^{2-}) à l'équivalence.

Calculer les constantes d'équilibre de ces réactions et expliquer comment l'indicateur de fin de réaction permet de détecter l'équivalence. Déterminer $[\text{Ca}^{2+}]$.

Durezza d'une eau

L'eau contient un certain nombre d'ions, dont les ions calcium et magnésium. On appelle «durezza d'une eau » la grandeur sans dimension d définie en fonction des concentrations molaires en ions calcium et magnésium (exprimées en mol.L^{-1}) par la relation suivante :

$$d = \frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{1,0 \cdot 10^{-4}}$$

L'eau est considérée comme dure si $d \geq 30$.

Dosage des ions calcium et magnésium

On utilise un dosage complexométrique par l'EDTA, dans un milieu tamponné à pH = 9 (obtenu à l'aide d'un tampon ammoniacal). On dose les deux ions simultanément selon le protocole suivant :

• Pipeter exactement $V_{\text{eau}} = 50,0 \text{ mL}$ de l'eau étudiée et l'introduire dans un erlenmeyer de 150 mL.

• Ajouter une solution d'ammoniac à 7 mol.L^{-1} jusqu'à atteindre pH = 9.

• Ajouter un peu de noir Eriochrome T (NET) de telle sorte que la solution soit colorée de manière soutenue tout en laissant encore la lumière traverser la solution.

• Doser la solution obtenue par l'EDTA à $C_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume équivalent est repéré par le changement de couleur de la solution. On repère pour l'expérience ainsi réalisée $V_1 = 10,7 \text{ mL}$.

Le NET donne en présence d'ions Mg^{2+} une coloration rouge due à la formation d'un complexe coloré, de même avec les ions Ca^{2+} . En l'absence d'ions Mg^{2+} , et dans le domaine de pH considéré, la couleur d'une solution contenant du NET est bleue.

4. Écrire les équations principales de titrages. Le titrage est-il successif ou simultané ? Pourquoi ?

5. Calculer d relative à l'eau étudiée et conclure quant à sa durezza.

Dosage sélectif des ions Ca^{2+}

Sur un nouvel échantillon d'eau de $V_{\text{eau}} = 50,0 \text{ mL}$, on ajoute de la soude à 5 mol.L^{-1} jusqu'à pH = 12 environ. On ajoute un peu de NET et on dose l'échantillon par l'EDTA comme précédemment. On mesure un nouveau volume équivalent $V_2 = 4,3 \text{ mL}$.

6. Afin de justifier le choix du pH auquel ce nouveau dosage a lieu, on se propose d'établir un diagramme d'existence des deux précipités en fonction du pH. On considère une solution pour laquelle $[\text{Ca}^{2+}]_0 = [\text{Mg}^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute sans variation de volume de la soude pour rendre la solution de plus en plus basique. Déterminer les pH d'apparition des deux précipités $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$. Porter les résultats sur un axe de pH.

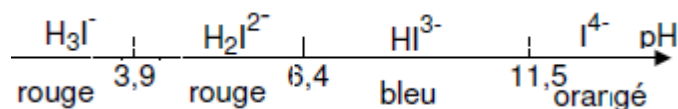
7. Écrire la réaction de dosage à pH = 12. Puis pour l'eau étudiée calculer $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{eau}}$.

Données complexes

	CaY ²⁻	MgY ²⁻	CaI ²⁻
logβ	logβ ₁ = 10.6	logβ ₂ = 8.7	logβ ₃ = 5.4
couleur	incolore	incolore	Rouge lie de vin

Produits de solubilité : Ca(OH)₂(s) pK_{s1} = 5.4 ; Mg(OH)₂(s) pK_{s2} = 10.6
 acide éthylènediaminetétraacétique H₄Y : pK_{Ai} = 2.0 ; 2.7 ; 6.2 et 10,3
 Ka(NH₄⁺/NH₃) = 9.2

Noir Eriochrome T (noté NaH₃I) ou N.E.T. :



Exercice 9 :

Le complexe de Wilkinson est un des premiers complexes à avoir été utilisé pour réaliser l'hydrogénation des alcènes.

Dans le complexe de Wilkinson, trois des ligands hydruure du complexe [RhH₄]³⁻ sont remplacés par des ligands triphénylphosphine dont les orbitales frontalières sont représentées schématiquement figure 4.

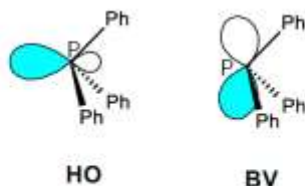


Figure 4 Orbitales frontalières schématisées des ligands triphénylphosphine PPh₃

1. Donner le schéma de Lewis de la molécule de triphénylphosphine. Indiquer la géométrie de la molécule autour de l'atome central de phosphore et préciser l'ordre de grandeur des angles entre les liaisons.

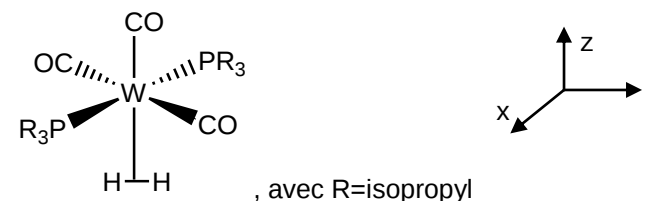
2. Les ligands PPh₃ sont qualifiés de σ-donneurs et π-accepteurs. Identifier l'orbitale frontalière mise en jeu pour chacun de ces qualificatifs, puis schématiser l'interaction orbitale illustrant les caractéristiques de ce ligand pour une liaison M-L **selon l'axe x**.

3. Comment qualifieriez-vous les ligands suivants (justifier) ?

a) O²⁻ b) CN⁻ c) H-C≡C-H d) H⁻ e) HO⁻

Exercice 10 : étude du ligand H₂

Le premier complexe utilisant le dihydrogène comme ligand a été isolé par Kubas en 1984. Sa structure, déterminée par diffraction des rayons X, est la suivante :

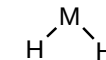


liaison	longueur (pm)
H-H (gaz)	74
H-H (dans le complexe)	84
W-H (dans le complexe)	175

On peut envisager deux modes de fixation de H₂ sur un métal :



complexe dihydrogène



complexe dihydrure

1. Comment les données expérimentales permettent-elles de justifier le mode de fixation de H₂ ?

On étudie le dihydrogène comme ligand.

2. Rappeler le diagramme d'OM de H₂. On appellera 1σ l'OM la plus basse et 2σ* la plus haute.

3. L'orbitale 1σ caractérise-t-elle le caractère donneur ou accepteur du ligand ?

4. Avec quelle orbitale d du métal cette orbitale moléculaire du ligand peut-elle interagir ? Proposer un schéma d'interaction (représenter les deux orbitales obtenues) et conclure sur la nature σ ou π du recouvrement. Le système d'axe est fourni en début d'énoncé.

De même, l'orbitale 2σ* peut interagir avec une orbitale d_{xy}, d_{yz} ou d_{xz} du métal.

5. Identifier cette OA. S'agit-il de rétrodonation ou de donation dans ce cas-la ?

6. Proposer un schéma de cette interaction. Quelle est la nature du recouvrement ?

7. Comment expliquer l'augmentation de la longueur de la liaison H-H de $H_2(gaz)$ à $H_2(complexe)$?

Exercice 11 : étude du ligand CO

Afin de caractériser la force de la rétrodonation du métal sur le ligand CO, on mesure par infrarouge le nombre d'onde associé à la vibration de la liaison CO.

On trouve les résultats suivants :

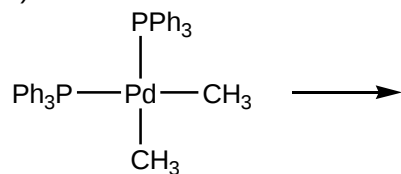
	$Mn(CO)_6^+$	$Cr(CO)_6$	$V(CO)_6^-$	$Ti(CO)_6^{2-}$
$\sigma(CO) \text{ cm}^{-1}$	2090	2000	1860	1750

- 1) Expliquer les différents types de liaison MC et CO selon que la rétrodonation sera faible ou forte
- 2) Quel effet sur $\sigma(CO)$ donne une forte rétrodonation
- 3) Donner une interprétation aux résultats expérimentaux.

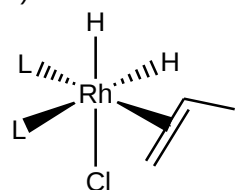
Exercice 12 :

Donner les produits des étapes suivantes

- 1) AO : $Pd(NH_3)_2 + Ph-I \rightarrow$
- 2) Complexation : $Rh(Cl)(PPh_3)_2 + H_2 \rightarrow$
- 3) AO : $Rh(Cl)(PPh_3)_2 + H_2 \rightarrow$
- 4) ER :



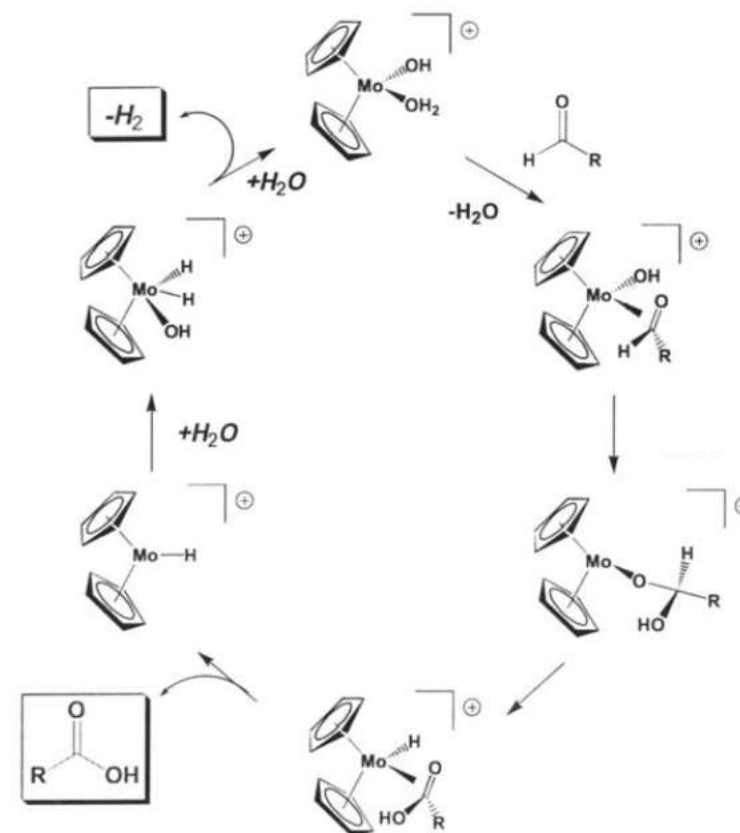
5) insertion :



Exercice 13 : étude d'un cycle

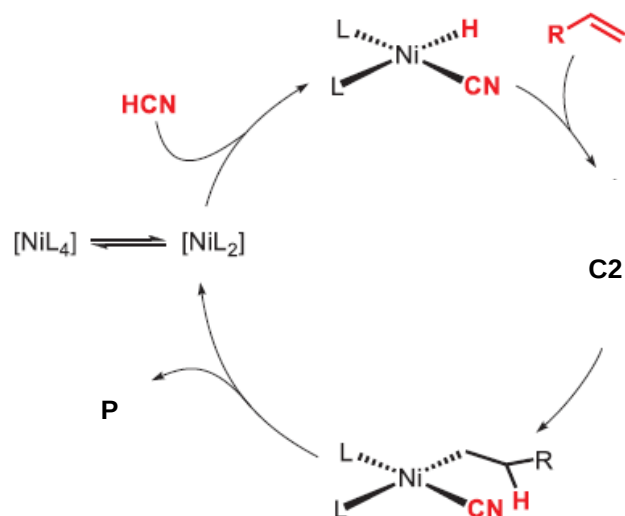
On donne le cycle catalytique ci-dessous.

1. Identifier le catalyseur et le précurseur éventuel. Calculer le no(Mo) de chaque complexe.
2. Nommer alors chaque étape du cycle.
3. donner le bilan de cette réaction.



Exercice 14 : hydrocyanation des alcènes

1. Donner la structure de C2.
2. Nommer alors chaque étape du cycle.
3. Identifier P puis donner le bilan de cette réaction.



Exercice 15 : Stéréochimie.

On considère un complexe $Co(NH_3)_{n-2}(H_2O)_2^{3+}$. Pour $n = 4$ (PC : plan carrée), 5 (PBC : pyramidale à base carrée) et 6 (octaédrique), dénombrer et dessiner tous les stéréoisomères possibles. Préciser, en justifiant, si ces complexes sont chiraux.