

Chap C : Complexes

Exercice 1 :

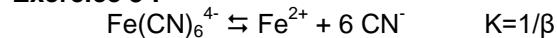
L	CO	Cl	P(CH ₃) ₃	H	H ₂
Nv	10	7	26	1	2
Structure	O ⁺ C≡O	Cl • ⇒ Cl ⁻ O	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{P}-\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}\bullet \\ \downarrow \\ \text{H}\text{O} \end{array}$	H-H
Charge	0	-1	0	-1	0
L	I	CN	CH ₃	C ₂ H ₄	O
Nv	7	9	7	12	6
Structure	$\begin{array}{c} \text{I}^- \\ \text{I} \end{array}$	•C≡N ⇒ C≡N	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \bullet\text{C}-\text{H} & \Rightarrow \text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	CH ₂ =CH ₂	$\begin{array}{c} 2\Theta \\ \text{I}\text{O} \end{array}$
Charge	-1	-1	-1	0	-2
L	N(CH ₃) ₃	COCH ₃	C ₅ H ₅	C ₆ H ₆	
Nv	26	17	25	30	
Structure	Cf P(CH ₃) ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \bullet\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \text{H} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{C}-\text{O}^-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \bullet \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \Rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
Charge	0	-1	0	-1	

Exercice 2 :

	a	b	c	d	e	F
	0	+I	+I	+II	+II	+IV
	g	h	i	j	k	L
	0	+II	+IV	+IV	+III	+II

◊ ligands anionique : Cl⁻, CN⁻, C₅H₅⁻, CH₃⁻, H⁻

Exercice 3 :



EI

$$C_0$$

$$0$$

$$0$$

EF

$$C_0 - \xi$$

$$\xi$$

$$6\xi$$

EF_H

$$\approx C_0$$

$$\epsilon$$

$$6\epsilon$$

H : reaction peu avancée

EF_H

$$\approx 10^{-2}$$

$$1.12 \cdot 10^{-6}$$

$$6.6910^{-6}$$

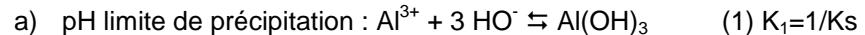
A l'équilibre $K = \frac{\epsilon \times (6\epsilon)^6}{c_0} \Rightarrow \epsilon = \sqrt[7]{\frac{c_0}{6^6 \times \beta}} = 1.12 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} \ll C_0$: H vérifiée

d'où m(CN⁻) = 6ε × V × M(CN⁻) = 1.73 · 10⁻⁵ g

Etat final de T : Vivant !!!

(je l'invite à ne pas tester ! même si la chimie est une science empirique...)

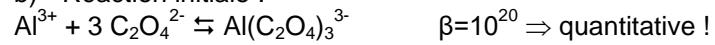
Exercice 4 :



Il faut $Q_1 < K_1$ pour que le précipité existe cad $[\text{Al}^{3+}]_0 w^3 > K_s$ soit $C_0 \left(\frac{K_s}{w} \right)^3 > K_s$

$$\text{soit } \text{pH} > \text{pKe} - \frac{1}{3} (\text{pKs} + \log(C_0)) = 3.33 = \text{pH}_{\text{lim,a}}$$

b) Réaction initiale :



EI C₀ C₁ 0
EF_H ε₂ C₁ - 3 C₀ C₀ H : réaction quantitative

$$\text{Calcul de } \epsilon_2 = \frac{C_0}{\beta \times (c_1 - 3c_0)^3} = 2.92 \cdot 10^{-21} \text{ mol/L} \ll C_0 \Rightarrow \text{H vérifiée}$$

On ajoute des OH⁻ pour se placer à la limite de précipitation.

La réaction prépondérante est :



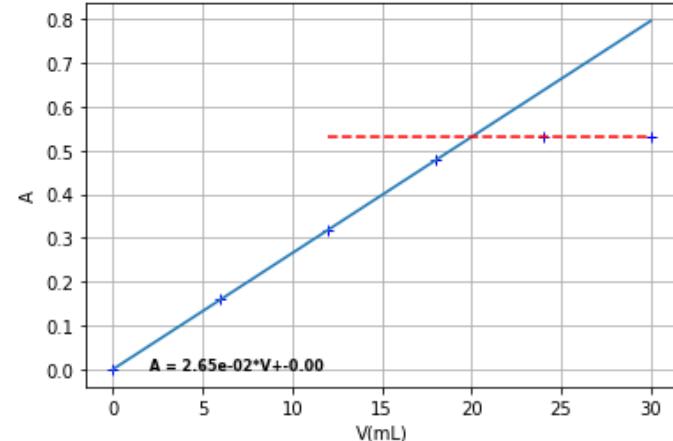
Le précipité existe si $Q_2 < K_2$ soit $\frac{(c_1 - 3c_0)^3}{w^3 c_0} < \frac{1}{K_s \times \beta}$

$$\text{soit } \text{pH} > \log(c_1 - 3c_0) + \text{pKe} + \frac{1}{3} [\log \beta - \text{pKs} - \log(C_0)] = 9.8 = \text{pH}_{\text{lim,b}}$$

Rmq : on retrouve cette valeur en utilisant $[\text{Al}^{3+}] = \epsilon_2$ et $\text{pH} > \text{pKe} - \frac{1}{3} (\text{pKs} + \log(\epsilon_2))$

$$A = f(V)$$

Exercice 5 :



Chap C : Complexes

A l'équivalence $C_0 V_0 = CV_{eq}/n$ or ici $V_{eq} = 20 \text{ mL}$

$$\Rightarrow n = CV_{eq}/(C_0 V_0) = 3$$

Concernant l'absorbance : $A_{av\ eq} = \varepsilon \ell \frac{CV}{nV_{tot}}$ et $A_{ap\ eq} = \varepsilon \ell \frac{C_0 V_0}{V_{tot}}$

$$\Rightarrow \text{avec } A_{av\ eq} : \varepsilon = 2.65 \cdot 10^{-2} \times 100 \times 3 / (1 \times 3.75 \cdot 10^{-4}) = 2.12 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{avec } A_{ap\ eq} : \varepsilon = 0.530 \times 100 / (1 \times 1.25 \cdot 10^{-4} \times 20) = 2.12 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

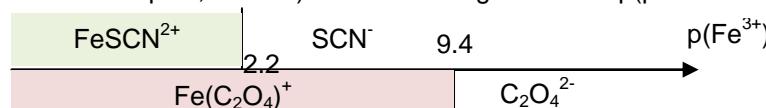
$$\Rightarrow \varepsilon = 2.12 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Exercice 6

• 2 espèces sont compatibles si elles ont des domaines de prédominance conjoint

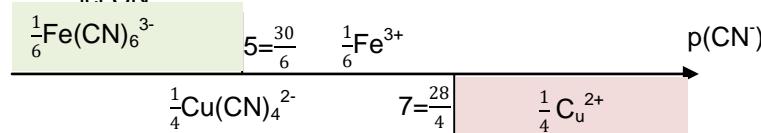
• 2 espèces réagissent si elles ont des domaines de prédominance disjoints.

- trouver la particule échangée (celle en commun dans les 2 couples, ici Fe^{3+}) et tracer 1 diagramme en p(particule échangée)

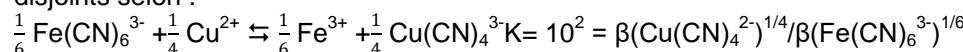


Il faut que $p(\text{Fe}^{2+}) < 2.2$ pour que les 2 complexes prédominent (soient compatibles)

- attention se ramener au même nombre de particules échangées : ici CN^-



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et Cu^{2+} réagissent quantitativement puisqu'ils ont des domaines disjoints selon :

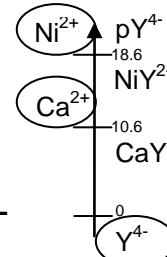
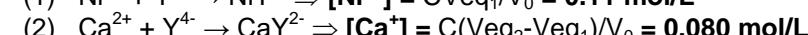


Ou encore :



Exercice 7 :

2 sauts 2 espèces à doser \Rightarrow facile !!! reste à déterminer qui est titré en 1^{er}, grâce à une modélisation graphique en pY^4- \Rightarrow Ni^{2+} est titré en 1^{er}.

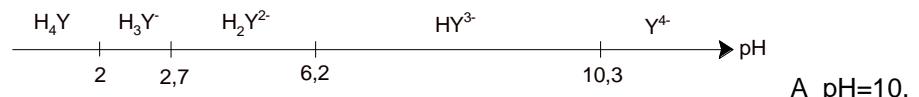


On pouvait s'attendre à un dosage successif car $\Delta pK_d > 4$ et on retrouve les pK_d à chaque 1/2 équivalence.

• Analogie avec les courbes de dosages A/B.

Exercice 8 :

- Diagramme de prédominance



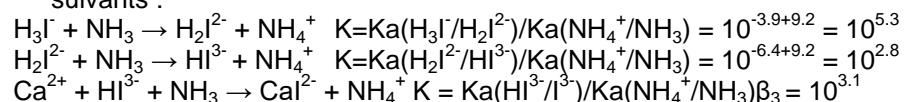
HY^{3-} prédomine mais n'est pas majoritaire.

- A pH = 10, l'indicateur non complexé, prédomine sous sa forme bleue : HI^{3-} .

- Lors de l'ajout de H_3I^- :

Réactifs potentiels : la solution contient initialement : H_3I^- , Ca^{2+} , NH_3 , NH_4^+
Produits : on va former (d'après les questions précédentes) HI^{3-} puisque le pH vaut 10 qui va former le complexe CaI^{2-}

Donc on peut décomposer la réaction globale selon les équilibres simultanés suivants :



Au global :



couleur lie de vin

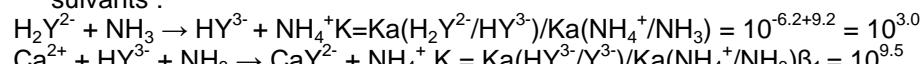
Rmq : à la fin de cette étape on a formé un peu de CaI^{2-} (peu car l'indicateur coloré est ajouté H_3I^- en toute petite quantité : une pointe de spatule) et il reste beaucoup de Ca^{2+}

- avant l'équivalence : dosage de Ca^{2+} libre par H_2Y^{2-}

Réactifs potentiels : un peu de CaI^{2-} , beaucoup de Ca^{2+} NH_3 , NH_4^+ et H_2Y^{2-} en défaut (titrant avant l'équivalence).

produits : HY^{3-} qui va former ensuite le complexe CaY^{2-}

Donc on peut décomposer la réaction globale selon les équilibres simultanés suivants :



Au global :



Chap C : Complexes

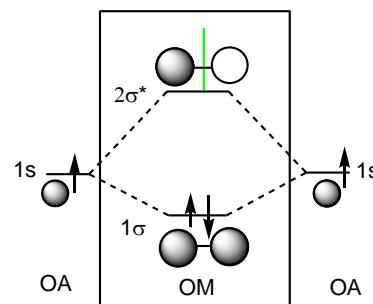
3.

type	σ-donneur		
	π-donneur	π-accepteur	Pas d'effet π
ligands	O ²⁻ : 4 dnl HO ⁻ : 3 dnl	CN ⁻ : comme CO Alcyne comme alcène Possèdent une BV de type π^* (donc assez basse)	H ⁻ : 1 dnl : 1s ² : σ donneur mais la 2s est trop haute pour qu'il soit π accepteur

Exercice 10 : étude du ligand H₂

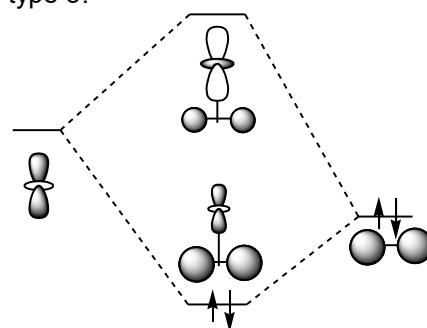
1. La liaison H-H s'est agrandit mais la taille reste de l'ordre de grandeur d'une liaison covalente (≈ 100 pm). Les liaisons M-H sont assez longues \Rightarrow l'interaction est assez faible. Ces observations montrent que l'on a un complexe dihydrogène.

2.



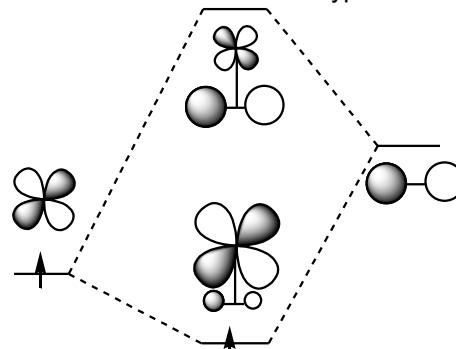
3. L'OM 1σ étant pleine, elle décrit le caractère **σ donneur du ligand**.

4. Le recouvrement est non nul uniquement avec l'OA d_{z²} du métal. Il est de type σ.



5. L'OM 2σ* a un recouvrement non nul avec la d_{y_z}. La 2σ* étant vide, il s'agit de **rétrodonation**.

6. Le recouvrement est de type π.



7. Lors de la donation on a 1 transfert électronique de la 1σ vers une OA d du métal \Rightarrow on dépeuple la liante (H-H) : donc on l'affaiblit \Rightarrow elle s'allonge ! Lors de la rétrodonation on a 1 transfert électronique d'une OA d du métal vers la 2σ* \Rightarrow on peuple la antiliante (H-H) : donc on l'affaiblit \Rightarrow elle s'allonge !

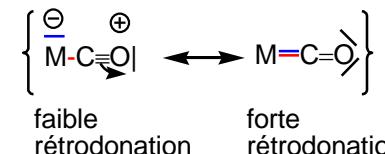
Exercice 11 : étude du ligand CO

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⁻
σ(CO) cm ⁻¹	2090	2000	1860	1750

1)



faible rétrodonation forte rétrodonation

2) Une forte rétrodonation affaiblit la liaison triple CO, donc cela affaiblit la constante de raideur du ressort associé à cette liaison. D'après la

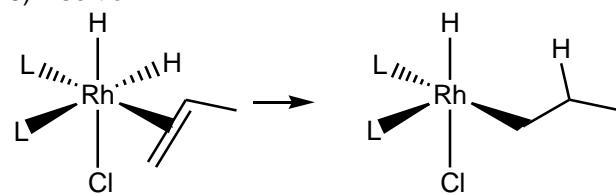
$$\text{loi de Hooke, le nombre d'onde va diminuer } (\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}})$$

Chap C : Complexes

- 3) On voit que la rétrodonation augmente de $Mn(CO)_6^+$ vers $Ti(CO)_6^2$. En effet plus le no du métal diminue (chargé négativement), plus il a un excès d'e-, plus il sera capable de faire une rétrodonation : donc plus la rétrodonation sera forte et le nombre d'onde associé à CO sera faible.

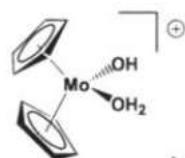
Exercice 12 :

- 1) AO : $Pd(NH_3)_2 + Ph-I \rightarrow Pd(I)(Ph)(NH_3)_2$
- 2) Complexation : $Rh(Cl)(PPh_3)_2 + H_2 \rightarrow Rh(Cl)(H_2)(PPh_3)_2$
- 3) AO : $Rh(Cl)(PPh_3)_2 + H_2 \rightarrow Rh(Cl)(H)_2(PPh_3)_2$
- 4) ER : $Pd(CH_3)_2(PPh_3)_2 \rightarrow Pd(PPh_3)_2 + \text{ethane } (C_2H_6)$
- 5) insertion :



Exercice 13 : étude d'un cycle

1. catalyseur, numéroté [1]



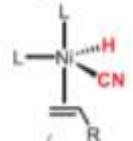
1. 2.

Complexe	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]
no(M)	+IV	+IV	+IV	+IV	+IV	+VI
[i] → [i+1]	Echange de Ligands	Insertion(1,2)	ENR	Dissociation	AO	ER

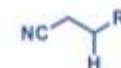
3. Bilan : $RCOOH + H_2O \rightarrow RCOOH + H_2$.

Exercice 14 :

- 1- C2



3. P



2. 1/ Complexation; 2/ Insertion; 3/ ER; 4/ AO



Exercice 15 :

Complexe octaédrique : rappelons que dans un octaèdre régulier tous les angles sont à 90° et les positions équivalentes. Avec 2 substituants H_2O , on obtient **2 diastéréoisomères achiraux** (le plan de la feuille est plan de symétrie)

Complexe PBC : Il existe 2 types de positions : 4 sur la base et celle sur la sommet. Avec 2 substituants H_2O , on obtient **3 diastéréoisomères achiraux**.

Complexe PC : toutes les positions sont équivalentes. Avec 2 substituants H_2O , on obtient **2 diastéréoisomères achiraux**.

Rmq : il y a 2 plans de symétrie : le plan du carré + celui représenté.

