

TD : Q_4 Complexes de métaux de transition

Exercice 1 : Description simple des complexes (*)

Combien d'électrons de valence les complexes suivants comptent-ils ? Quel est le degré d'oxydation du métal ?

1. $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]^+$ 2. $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 3. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$
4. $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 5. $[\text{Ti}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\text{THF})]$ 6. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{H}(\text{PPh}_3)]$

Données : $Z(\text{Ti}) = 22$; $Z(\text{Mn}) = 25$; $Z(\text{Fe}) = 26$; $Z(\text{Co}) = 27$; $Z(\text{Ni}) = 28$; $Z(\text{Pt}) = 78$

Exercice 2 : Diagramme de prédominance (*)

1. Tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{Fe}^{3+}/[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ gradué en pM. On justifiera soigneusement la valeur de pM à la frontière.
2. Indiquer à quelle condition sur la concentration en métal les espèces $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ sont compatibles. Et les espèces $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ et SCN^- ?
3. Quelles sont les espèces incompatibles pour les couples $\text{Cu}^{2+}/[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ et $\text{Fe}^{3+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$? Indiquer la réaction correspondante.

Données :

	$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\log \beta$	2,2	9,4	28	30

Exercice 3 : Étude d'un système siège d'une réaction de complexation (**)

Calculer les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces dans les mélanges suivants :

1. Ba^{2+} 0,1 mol/L et Y^{4-} 0,1 mol/L
2. $1,0 \times 10^{-2}$ mol de Ba^{2+} , $1,0 \times 10^{-2}$ mol de Fe^{3+} , 5×10^{-3} mol de Y^{4-} dans 100 mL d'eau
3. $1,0 \times 10^{-2}$ mol de Ba^{2+} , $1,0 \times 10^{-2}$ mol de Fe^{3+} , $1,5 \times 10^{-2}$ mol de Y^{4-} dans 100 mL d'eau

Données :

Dans l'ensemble de l'exercice, Y^{4-} désigne le ligand EDTA déprotoné.

	$[\text{BaY}]^{2-}$	$[\text{FeY}]^-$
pK_b	7,8	25,1

Exercice 4 : Titrage d'un complexe de cuivre (**)

Le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est bleu foncé. Il est utilisé pour détecter des traces de cuivre en solution aqueuse. Afin de connaître la concentration en ions $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ d'une solution S_0 , on ajoute à 10,0 mL de cette solution, 20,0 mL d'une solution de HCl (0,10 mol/L) et on titre par de la soude (0,10 mol/L). On obtient un premier volume équivalent à 11,0 mL.

1. Nommer le complexe de cuivre étudié dans cet exercice.
2. Écrire la réaction de H^+ sur le complexe de départ. Calculer la constante thermodynamique d'équilibre pour cette réaction. Commenter.
3. Donner les réactions de titrage. Les titrages sont-ils successifs ?
4. Déterminer la quantité de matière de complexe dans la solution S_0 .
5. Déterminer le volume équivalent éventuel du deuxième saut de pH.

Données : $\log \beta ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 12,6$; $\text{pK}_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Exercice 5 : Influence du pH sur la stabilité des complexes (***)

On dispose de 10 mL d'une solution de complexe $[\text{CeF}]^{2+}$ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute (en négligeant la dilution) une quantité n d'acide fort HCl jusqu'à ce que 50% du complexe soit détruit.

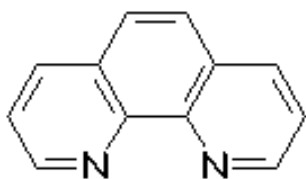
1. Écrire la réaction de dissociation du complexe sous l'effet des ions H^+ . Calculer sa constante.
2. Donner la composition finale de la solution, ainsi que le pH final.
3. En déduire la quantité n d'acide chlorhydrique HCl ajouté.

Données : $pK_{d1}([\text{CeF}]^{2+}/\text{Ce}^{3+}) = 4,1$; $pK_A(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$.

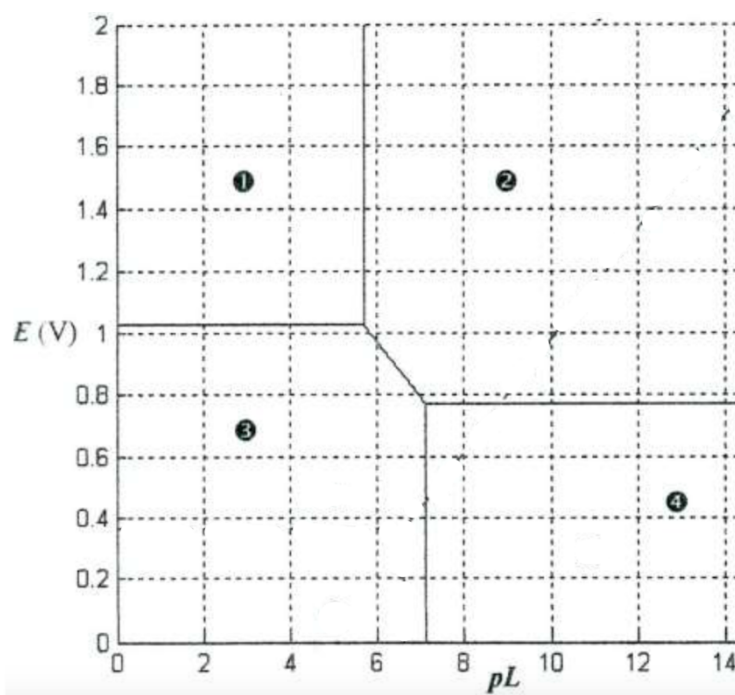
Exercice 6 : Diagramme E-pL (***)

L'orthophénanthroline, notée phen, est un ligand. On considère dans cet exercice le diagramme E-p(phen) pour le fer. Les espèces à considérer sont les suivantes : Fe^{2+} , Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$.

A la frontière, la concentration en espèces dissoutes contenant un élément fer sera prise égale à $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.



Ligand orthophénanthroline



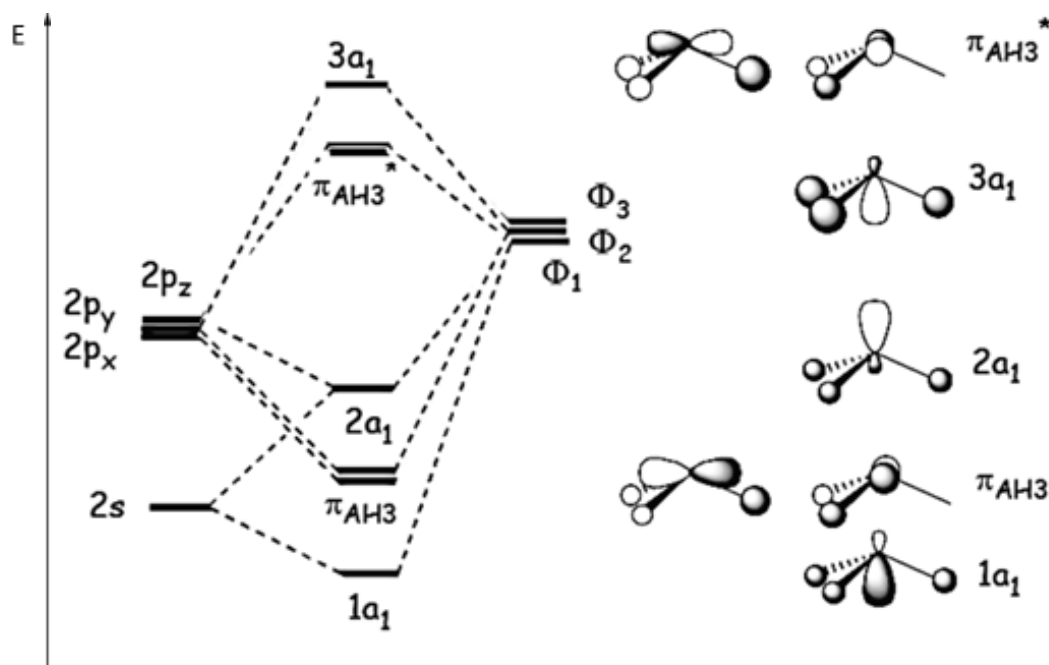
1. Donner la denticité du ligand orthophénanthroline et identifier les atomes impliqués dans la liaison avec l'entité métallique centrale.
2. Proposer une représentation tridimensionnelle du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$. Est-il chiral ?
3. Attribuer les domaines à chacune des espèces considérées.
4. Déterminer les équations des droites qui séparent les domaines 1 et 2 et 2 et 4, ainsi que la pente de la droite séparant 2 et 3.
5. Déterminer le potentiel standard pour le couple $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Discuter de l'influence de la complexation sur le pouvoir oxydant du fer.
6. A pH = 6, dans l'eau aérée ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$), le fer (II) n'est stable qu'en présence d'orthophénanthroline. Justifier cette affirmation.
7. A pH = 4, dans l'eau aérée ($P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$), le fer (II) n'est jamais stable. Justifier cette affirmation.

Données : $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $pK_A(\text{phenH}^+/\text{phen}) = 5,0$
 $\log \log \beta ([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}) = 21,2$; $\log \log \beta ([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}) = 14,0$

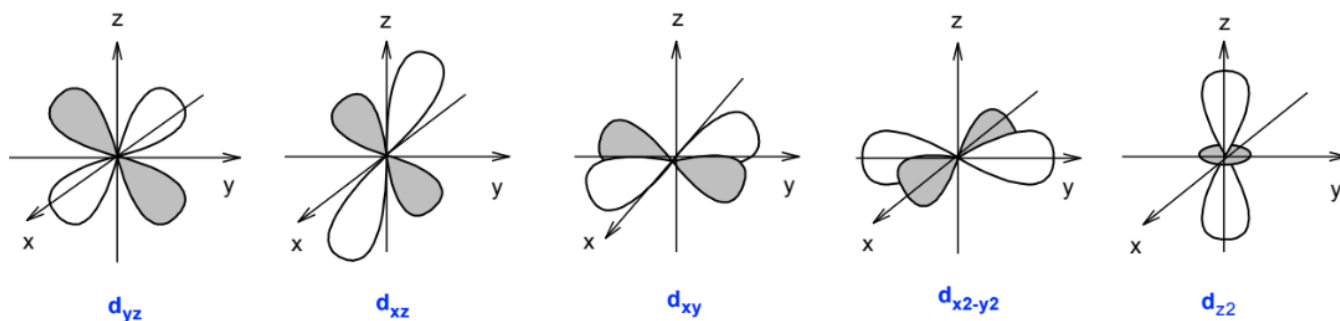
Exercice 7 : Étude du ligand phosphine (***)

Le ligand phosphine PH_3 et ses dérivés sont des ligands très utilisés en chimie organique. Ils sont notamment utilisés, par exemple, dans l'hydrogénation des alcènes par le catalyseur de Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

Le diagramme d'orbitales moléculaires de valence du ligand PH_3 est donné ci-dessous.



On donne ci-dessous l'allure des orbitales d d'une entité métallique du bloc d.



1. Donner la formule de Lewis du ligand phosphine. On donne $Z(\text{P}) = 15$.
2. Identifier l'atome pouvant se lier au centre métallique.
3. Identifier les orbitales frontalières du ligand phosphine en s'aidant du diagramme d'OM fourni. L'allure de ces OM est-elle en accord avec la réponse à la question précédente ?
4. Indiquer le ou les OM de PH_3 pouvant interagir avec une OA d_{z^2} du métal M. Tracer le diagramme d'interaction. Comment qualifier alors le ligand PH_3 ?
5. Indiquer le ou les OM de PH_3 pouvant interagir avec une OA d_{yz} du métal M. Tracer le diagramme d'interaction. Comment qualifier alors le ligand PH_3 ?

