

Correction 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. $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]^+$

- $Z(\text{Mn}) = 25$
- $\text{Mn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$
- $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]^+ = \text{Mn}^{2+} + 5 \text{CO} + \text{Cl}^-$ donc Mn est au degré +II d'oxydation
- $\text{NEV} = 7 - 2 + 5 \cdot 2 + 2 = 17 e^-$

2. $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

- $Z(\text{Fe}) = 26$
- $\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
- $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = \text{Fe}^{2+} + 6 \text{NH}_3$ donc Fe est au degré II d'oxydation
- $\text{NEV} : 8 - 2 + 6 \cdot 2 = 18 e^-$

3. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

- $Z(\text{Pt}) = 78$
- $\text{Pt} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^8$ soit 10 électrons de valence
- $[\text{PtCl}_6]^{2-} = \text{Pt}^{4+} + 6 \text{Cl}^-$ donc Pt est au degré IV d'oxydation
- $\text{NEV} : 10 - 4 + 6 \cdot 2 = 18 e^-$

4. $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

- $Z(\text{Ni}) = 28$
- $\text{Pt} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$ soit 10 électrons de valence
- $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-} = \text{Ni}^{2+} + 5 \text{CN}^-$ donc Ni est au degré II d'oxydation
- $\text{NEV} : 10 - 2 + 5 \cdot 2 = 18 e^-$

5. $[\text{Ti}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\text{THF})]$

- $Z(\text{Ti}) = 22$
- $\text{Pt} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ soit 4 électrons de valence
- $\text{Ti}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\text{THF}) = \text{Ti}^{3+} + 3 \text{N}(\text{SiMe}_3)_2^- + \text{THF}$ donc Ti est au degré III d'oxydation
- $\text{NEV} : 4 - 3 + 4 \cdot 2 = 9 e^-$

6. $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{H}(\text{PPh}_3)]$

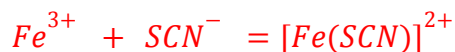
- $Z(\text{Co}) = 27$
- $\text{Pt} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ soit 9 électrons de valence
- $\text{Co}(\text{CO})_3\text{H}(\text{PPh}_3) = \text{Co}^+ + 3 \text{CO} + \text{H}^- + \text{PPh}_3$ donc Co est au degré I d'oxydation
- $\text{NEV} : 9 - 1 + 5 \cdot 2 = 18 e^-$

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 (*)

- Tracer le diagramme de prédominance du couple $SCN^-/[Fe(SCN)]^{2+}$ gradué en pM. On justifiera soigneusement la valeur de pM à la frontière.

La réaction de complexation s'écrit :



A l'équilibre :

$$\beta_1 = \frac{[Fe(SCN)]^{2+}}{[Fe^{3+}][SCN^-]}$$

A la frontière, on sait que : $[SCN^-] = [Fe(SCN)]^{2+}$ soit $\beta = \frac{c}{[Fe^{3+}]}$

$$\log \beta = -\log \frac{[Fe^{3+}]}{c} = pM \quad \text{d'où } pM = 2,2$$



- Indiquer à quelle condition sur la concentration en métal les espèces $[Fe(SCN)]^{2+}$ et $[Fe(C_2O_4)]^+$ sont compatibles. Et les espèces $[Fe(C_2O_4)]^+$ et SCN^- ?

Rq : $C_2O_4^{2-}$: 2 ions carboxylates



$[Fe(SCN)]^{2+}$ et $[Fe(C_2O_4)]^+$ sont compatibles pour $pFe \leq 2,2$ soit $[Fe^{3+}] \geq 10^{-2,2} \text{ mol/L}$.

$[Fe(C_2O_4)]^+$ et SCN^- sont compatibles pour $2,2 \leq pFe \leq 9,4$ soit $10^{-2,2} \text{ mol/L} \geq [Fe^{3+}] \geq 10^{-9,4} \text{ mol/L}$

- Quelles sont les espèces incompatibles pour les couples $Cu^{2+}/[Cu(CN)_4]^{2-}$ et $Fe^{3+}/[Fe(CN)_6]^{3-}$? Indiquer la réaction correspondante.



$[Fe(CN)_6]^{3-}$ et Cu^{2+} ont des domaines disjoints. Ils sont donc incompatibles.



Données :

	$[Fe(SCN)]^{2+}$	$[Fe(C_2O_4)]^+$	$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
$\log \beta$	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

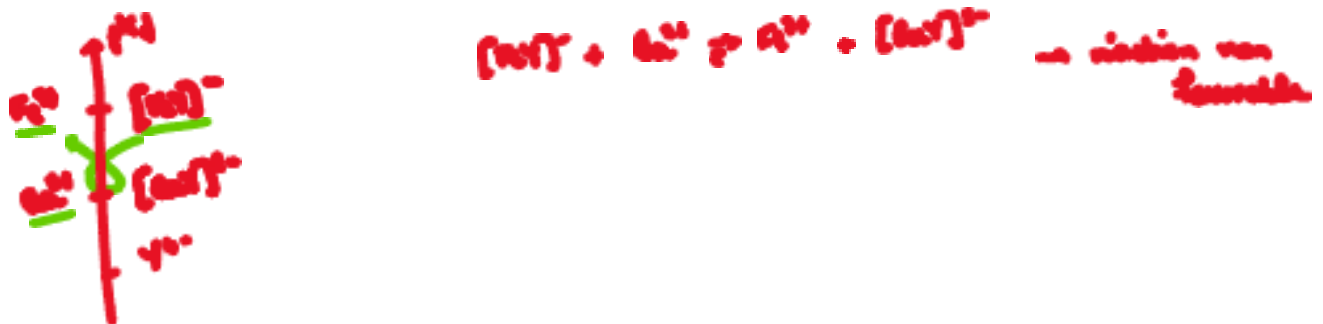
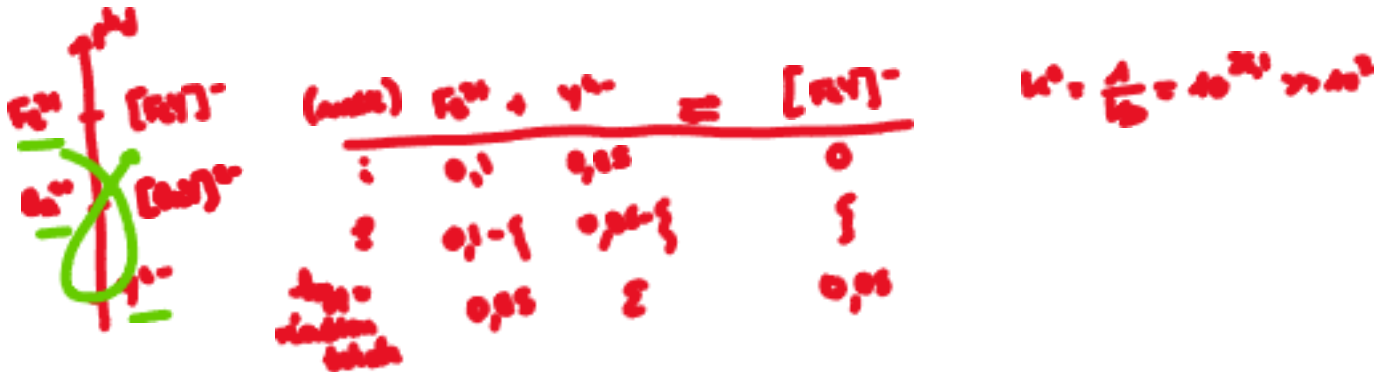


A l'équilibre :

$$K^\circ = Q_r = \frac{[\text{BaY}^{2-}]^\circ}{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{0,1}{\epsilon^2} \Rightarrow \epsilon = \sqrt{\frac{0,1}{K^\circ}} = 4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \ll 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

l'hypothèse est donc validée

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



Conclusion :

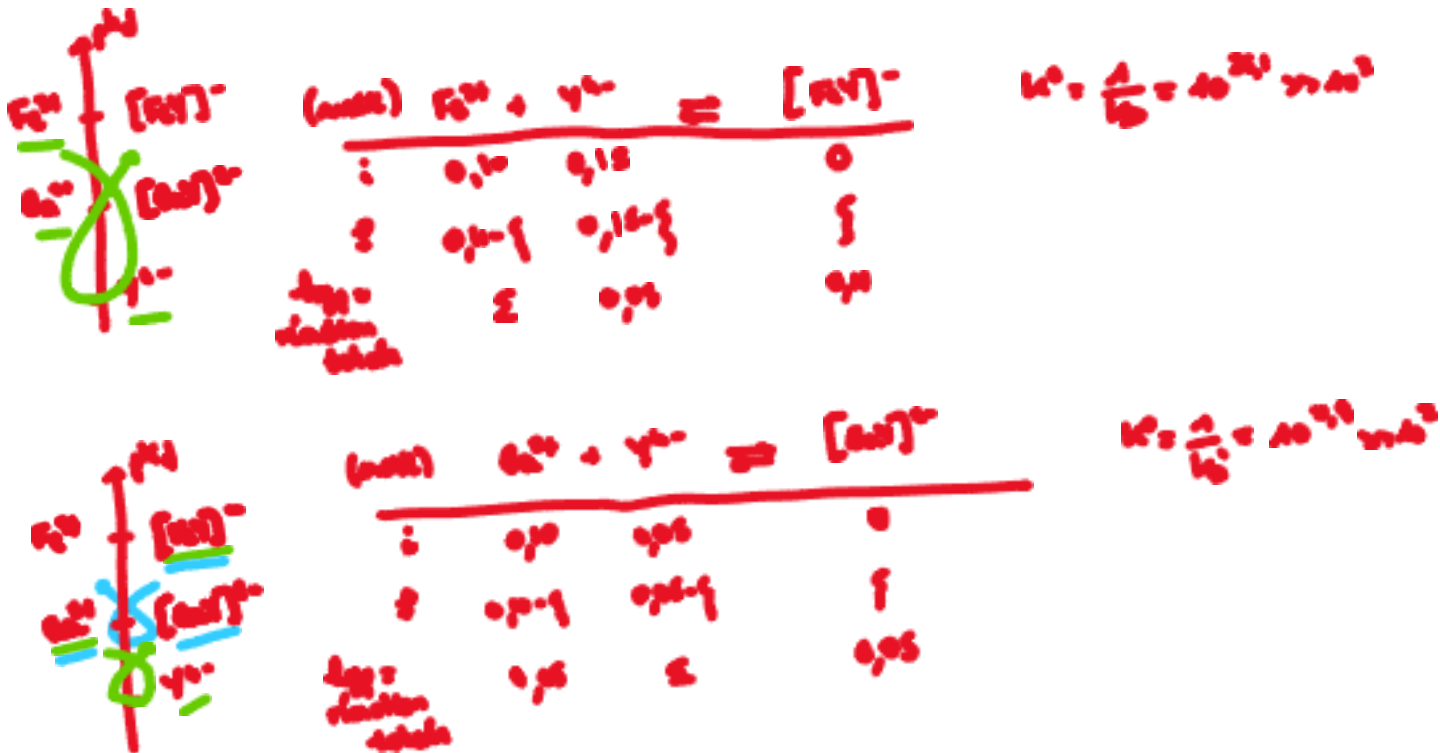
$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{FeY}^{-}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{K_d(\text{FeY}^{-})[\text{FeY}^{-}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 7,9 \times 10^{-26} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{BaY}^{2-}] = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{K_d(\text{BaY}^{2-})} = 5,0 \times 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$$

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



On vérifie ensuite qu'il n'y a plus de réaction quantitative.

Conclusion :

$$[\text{FeY}^-] = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{BaY}^{2-}] = 0,05 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{K_D(\text{BaY}^{2-})[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}]} c = 1,6 \times 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_D(\text{FeY}^-)[\text{FeY}^-]}{[\text{Y}^{4-}]} c = 5,0 \times 10^{-19} \text{ mol. L}^{-1}$$

Données :

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

	$[\text{BaY}]^{2-}$	$[\text{FeY}]^-$
$\text{p}K_D$	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.

Ce complexe est l'ion tétraaminecuivre (II).

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 ?

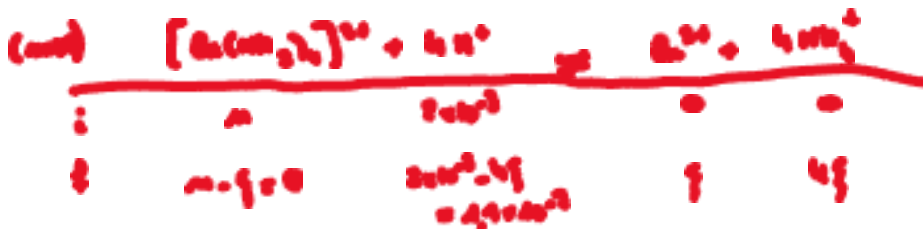


4. Déterminer la quantité de matière de complexe dans la solution S_0 .

A la première équivalence :

$$\frac{n_{\text{H}^+}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}}{1} \Rightarrow n_{\text{H}^+} = c_b \times V_{\text{eq},1} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Or, une quantité $n_{\text{H}^+,0} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ a été ajoutée à la solution S_0 . Il y a moins d'ions H^+ dans le milieu puisqu'une partie ont réagi avec le complexe. On peut faire un tableau d'avancement sur la réaction de la question 2 (supposée totale).



On en déduit :

$$\xi = n_{\text{complexe}} = \frac{n_{\text{H}^+,0} - n_{\text{H}^+}}{4} = 2,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

5. Déterminer le volume équivalent éventuel du deuxième saut de pH.

A la deuxième équivalence :

$$\frac{n_{\text{NH}_4^+}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}}{1} \Rightarrow n_{\text{NH}_4^+} = 4 \xi = c_b \times (V_{\text{eq},2} - V_{\text{eq},1})$$

$$V_{\text{eq},2} = V_{\text{eq},1} + \frac{4 \xi}{c_b} = 20,2 \text{ mL}$$

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

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

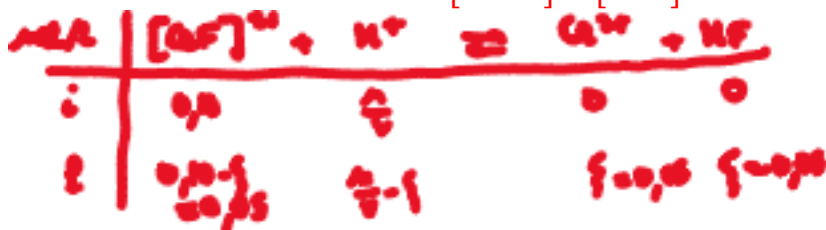
On dispose de 10 mL d'une solution de complexe $[CeF]^{2+}$ à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute (en négligeant la dilution) une quantité n d'acide fort HCl jusqu'à ce que 50% du complexe soit détruit.

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.

A l'état final, 50% du complexe est détruit donc $[CeF^{2+}] = [Ce^{3+}] = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.



A l'équilibre :

$$K_{d,1} = \frac{[Ce^{3+}][F^-]}{[CeF^{2+}]} \Rightarrow [F^-] = K_{d,1} c^\circ = 7,9 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Relation de Henderson pour le couple HF/F^- : $pH = pK_A + \log\left(\frac{[F^-]}{[HF]}\right) = 0,4$

3. En déduire la quantité n d'acide chlorhydrique HCl ajouté.

La quantité de HCl ajouté a permis la formation de HF. Une partie de l'acide ajouté est également libre en solution :

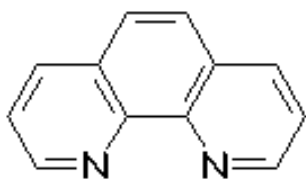
$$n_{HCl}^{ajouté} = n_{HF}^{éq} + n_{H^+}^{éq} = [HF] \times V + 10^{-pH} \times V = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

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

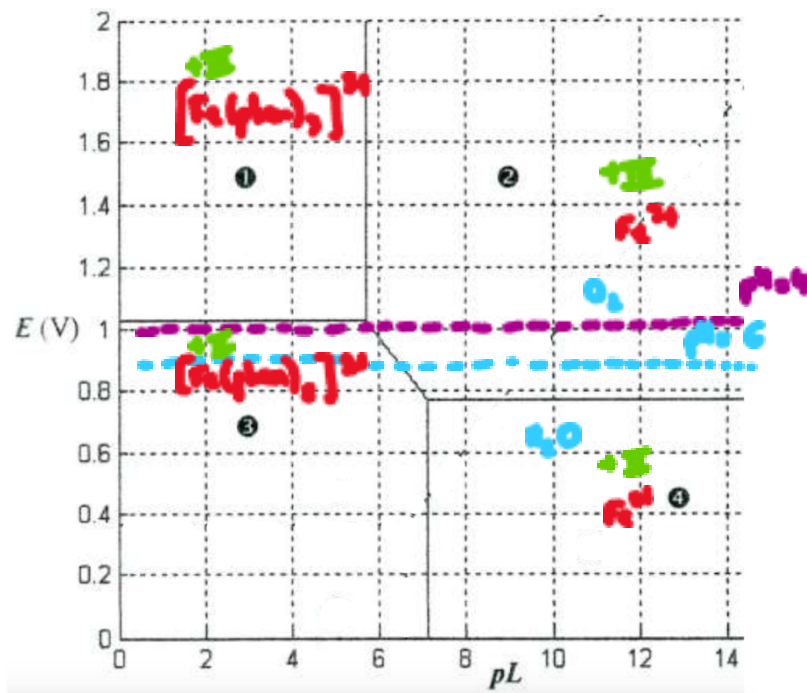
Exercice 6 : Diagramme E-pL (***)

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 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$.

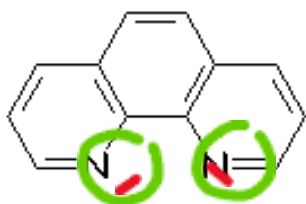
A la frontière, la concentration en espèces dissoutes contenant un élément fer sera prise égale à $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.



Ligand orthophénanthroline



- Donner la denticité du ligand orthophénanthroline et identifier les atomes impliqués dans la liaison avec l'entité métallique centrale.



ligand bidentate

- Proposer une représentation tridimensionnelle du complexe $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$. Est-il chiral ?



- Attribuer les domaines à chacune des espèces considérées.

- 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.

Domaine 1/2 :



A l'équilibre :

$$\beta_{III} = \frac{[Fe(phen)_3]^{3+} c^{\circ 3}}{[Fe^{3+}][phen]^3}$$

Or à la frontière : $[Fe(phen)_3]^{3+} = [Fe^{3+}]$ donc :

$$\beta_{III} = \frac{c^{\circ 3}}{[phen]^3} \Rightarrow \log \beta = -3 p(phen) \Rightarrow p(phen) = \frac{\log \beta}{3} = 4,7$$

Domaine 2/4 :



Formule de Nernst :

$$E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Or à la frontière : $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ donc : $E = E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 V$

Domaine 2/3 :



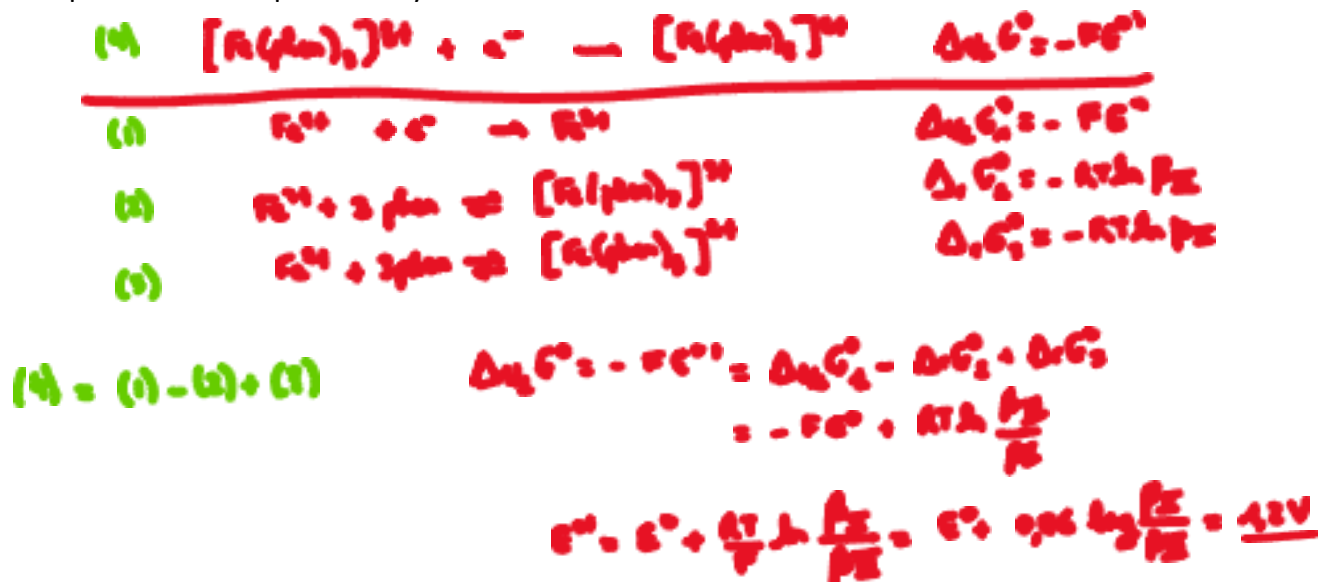
Formule de Nernst :

$$E = E^\circ(Fe^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}) + \frac{0,06}{1} \log \frac{[Fe^{3+}][phen]^3}{[Fe(phen)_3]^{2+}}$$

$$E = E^\circ(Fe^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}) + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe(phen)_3]^{2+}} - 0,06 p(phen)$$

La pente de cette droite est de 0,06 V / unité p(phen).

5. Déterminer le potentiel standard pour le couple $[Fe(phen)_3]^{3+}/[Fe(phen)_3]^{2+}$. Discuter de l'influence de la complexation sur le pouvoir oxydant du fer.



Le pouvoir oxydant du Fe (II) augmente en présence de phen.

6. A pH = 6, dans l'eau aérée ($P_{O_2} = 1 \text{ bar}$), le fer (II) n'est stable qu'en présence d'orthophénanthroline. Justifier cette affirmation.



$$E = E^\circ(O_2/H_2O) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}}{[H^+]^4} \right) = 1,23 V$$

Sur le diagramme E-p(phen), on observe que les domaines de stabilité de Fe^{2+} et O_2 sont disjoints. Fe^{2+} n'est donc pas stable.

Le complexe $[Fe(phen)_3]^{2+}$ et O_2 ont des domaines de stabilité qui se superposent donc le fer (II) est bien stable en présence d'orthophénanthroline.

7. A pH = 4, dans l'eau aérée ($P_{O_2} = 1 \text{ bar}$), le fer (II) n'est jamais stable. Justifier cette affirmation.

Par application de la formule de Nernst, on trouve dans ce cas : $E = 1,0 \text{ V}$ (tracé en violet sur le diagramme).

Sur le diagramme E-p(phen), on observe que les domaines de stabilité de Fe^{2+} et O_2 sont disjoints. Fe^{2+} n'est donc pas stable.

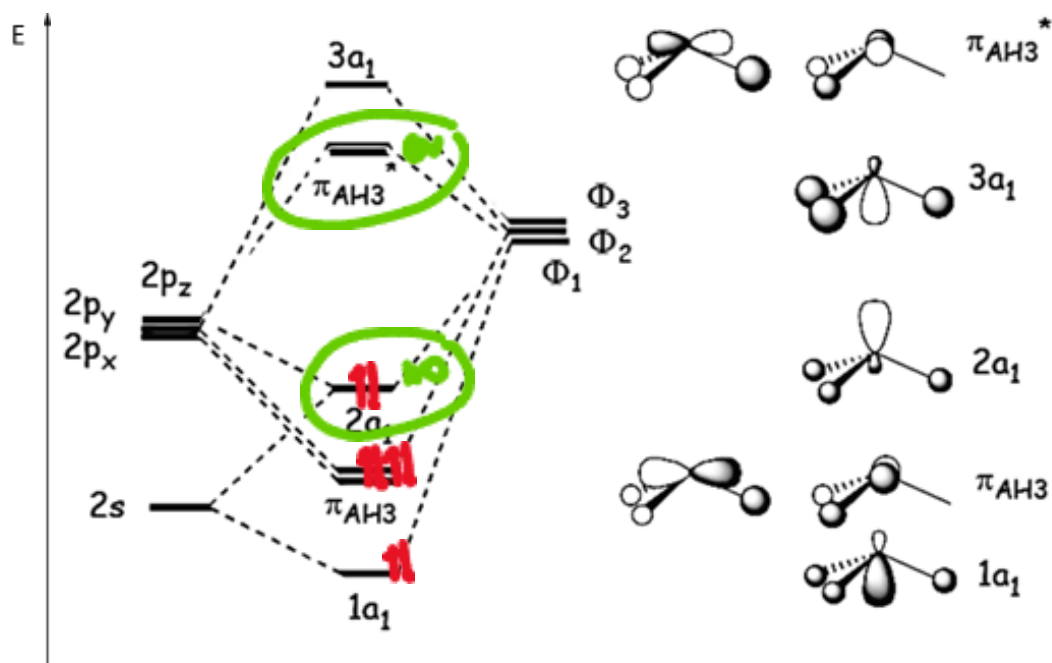
Le complexe $[Fe(phen)_3]^{2+}$ et O_2 ont des domaines de stabilité qui se superposent. Cependant, à pH = 4, l'orthophénanthroline se trouve majoritairement sous forme protonée, vu sa valeur de pKa. Elle ne peut donc pas complexer le fer (II). Le fer (II) n'est donc jamais stable dans l'eau aérée à pH = 4.

Données : $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $pK_A(phenH^+/phen) = 5,0$
 $\log \log \beta ([Fe(phen)_3]^{2+}) = 21,2$; $\log \log \beta ([Fe(phen)_3]^{3+}) = 14,0$

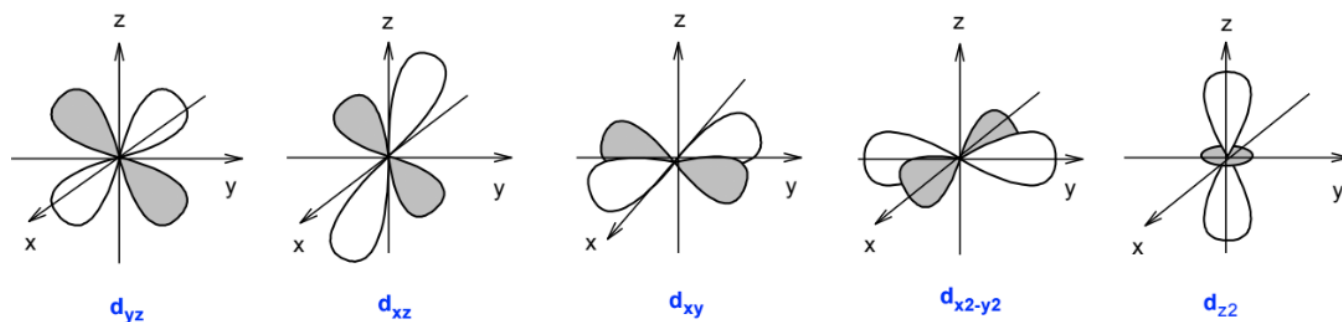
Exercice 7 : Étude du ligand phosphine (***)

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 $[RhCl(PPh_3)_3]$.

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.

L'atome pouvant se lier au centre métallique est l'atome de phosphore en raison de son doublet non liant.

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 ?

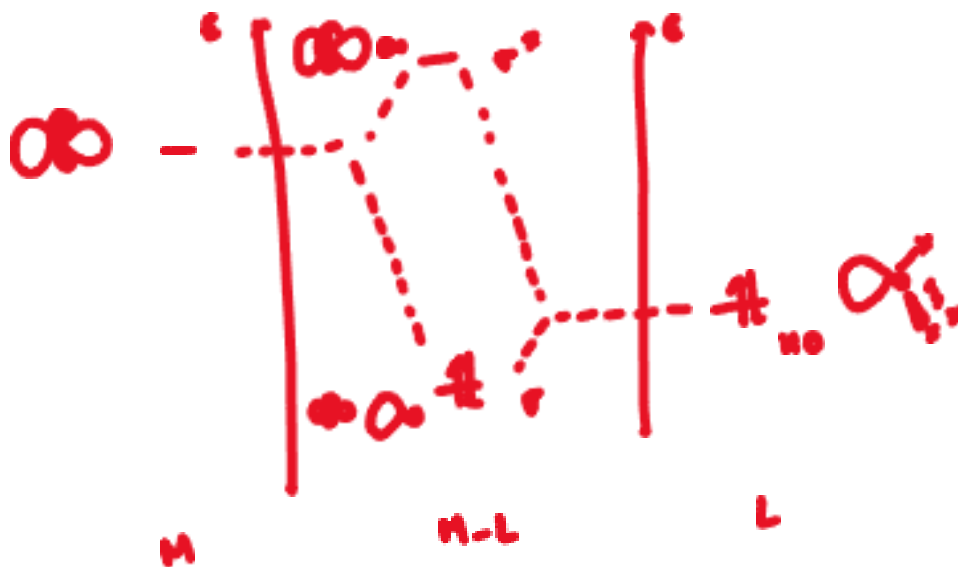
Le phosphore a 5 électrons de valence (comme l'azote) et chaque hydrogène apporte un électron de valence. Il y a donc 8 électrons à placer dans le diagramme d'OM.

La HO est l'orbitale $2a_1$: on observe qu'il s'agit d'une orbitale non liante fortement développée sur l'atome de phosphore et qui modélise donc le doublet non liant du phosphore. La liaison avec le métal va être modélisée par l'interaction entre cette HO et des OA de type d.

Le résultat trouvé est donc en accord avec la réponse aux deux questions précédentes.

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 ?

La HO du ligand phosphine peut interagir avec une OA d_{z^2} du métal.



Le ligand phosphine est un ligand σ -donneur.

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 ?

La BV du ligand phosphine peut interagir avec une OA d_{yz} du métal M.



Le ligand phosphine est un ligand π -accepteur.