

Chapitre TRF 17

Equilibres de complexation

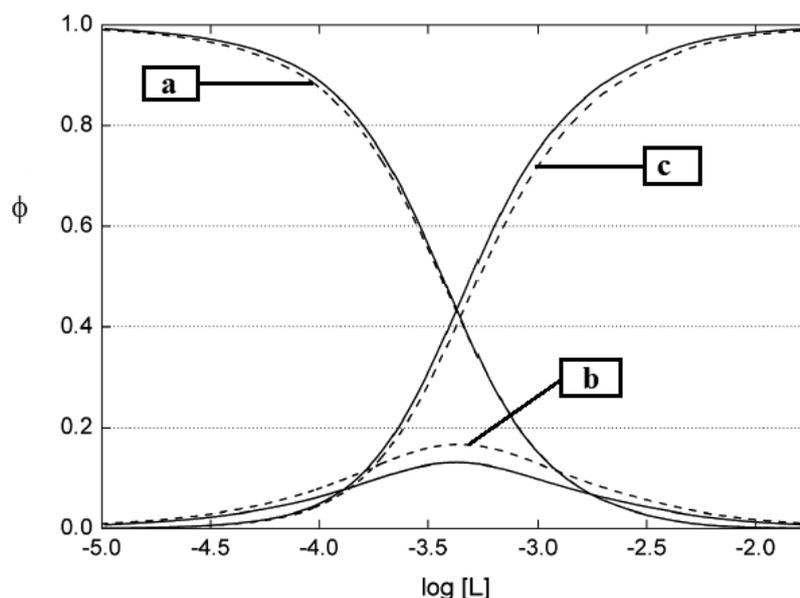
Enoncés

Entraînement 1

CCINP TPC 2022

En solution aqueuse, l'imidazole forme des complexes avec de nombreux cations métalliques. Ces complexes servent de modèles pour l'étude de la complexation en milieu biologique entre des métaux et des molécules possédant des groupements de type imidazole, comme des motifs histidine. On s'intéresse ici à la complexation des ions argent Ag^+ par l'imidazole.

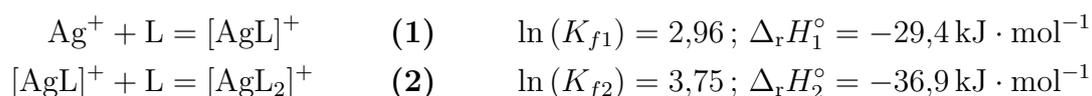
L'imidazole, noté L, forme avec l'ion Ag^+ deux complexes, l'un à un ligand, noté $[\text{AgL}]^+$ et l'autre à deux ligands, noté $[\text{AgL}_2]^+$. On donne figure suivante les courbes de distribution pour les complexes des ions argent (I) avec l'imidazole (en pointillés) à 298,15 K (les courbes en trait plein correspondent aux complexes des ions argent (I) avec l'histidine, non étudiées); Φ représente la fraction molaire de l'espèce concernée tandis que $[\text{L}]$ représente la concentration en quantité de matière en ligand libre¹.



1. Attribuer les courbes **a**, **b** et **c** aux espèces chimiques concernées en justifiant.
2. Commenter la stabilité de l'espèce chimique intermédiaire (espèce **b**). Écrire une équation pour la réaction, notée (**0**), qui permet d'illustrer votre réponse.

1. Czoik, Rozalia, Heintz, A., John, E., Marczak, Wojciech. *Acta Physica Polonica A* 2008, 114, 51-56

On donne à 25 °C les valeurs suivantes des grandeurs associées aux réactions modélisant la formation successive des complexes avec l'imidazole :



Les enthalpies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température.

- En déduire la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (0). Commenter.
- Déterminer la valeur de la constante de formation globale β_2 du complexe à deux ligands, à 25 °C, puis à 20 °C, associée à la réaction suivante :



Comparer les résultats obtenus.

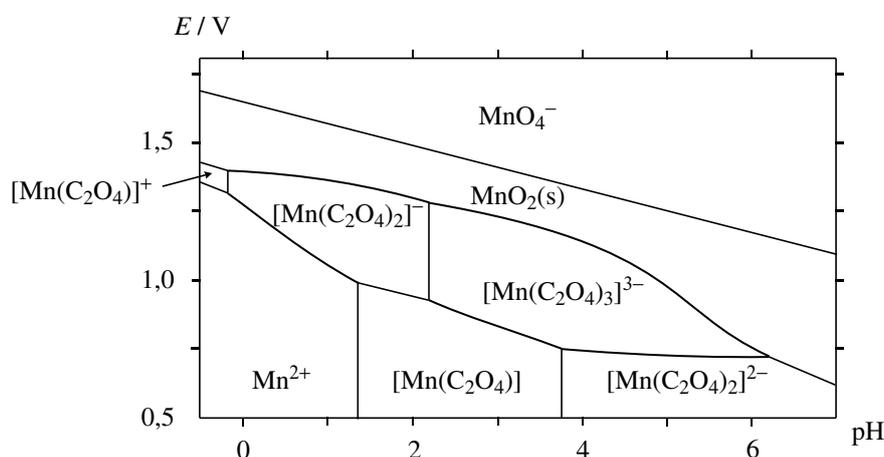
- Estimer la valeur de l'entropie standard de réaction pour la réaction (3). Commenter son signe.

Donnée : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entraînement 2

Adapté de ENS BCPST 2015, la question 2b demande de l'autonomie.

La réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) fait l'objet d'études depuis plus de 150 ans. Cette transformation présente des caractéristiques cinétiques étonnantes. En présence d'acide oxalique, le diagramme potentiel-pH du manganèse est modifié. Le diagramme prenant en compte l'existence de complexes manganèse-oxalate est présenté figure suivante.

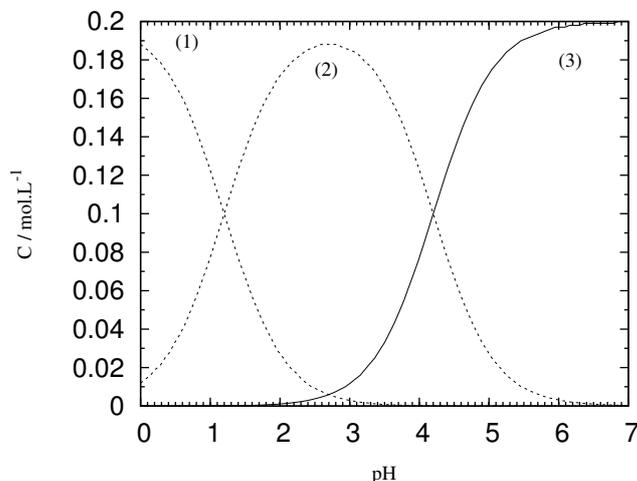


Les conventions utilisées sont les suivantes :

- les activités des gaz et des espèces insolubles sont prises égales à 1 ;
- sur la frontière :
 - la pression partielle des espèces gazeuses vaut 1 bar ;
 - il y a conservation de l'élément considéré pour les espèces solubles et égalité des concentrations en élément ;
- le diagramme est tracé à 298 K ;

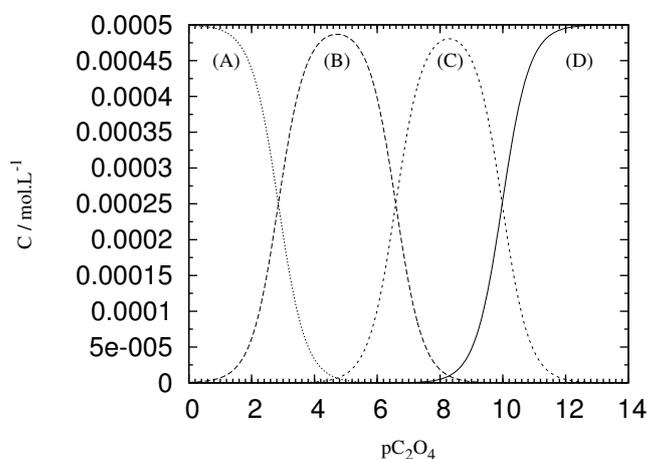
- concentration de tracé pour l'élément manganèse : $c_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- concentration de tracé en oxalate : $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]_0 = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La figure suivante représente les courbes de distribution de l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) en fonction du pH pour une concentration totale en espèce égale à $0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



1. Attribuer à chaque courbe de la figure précédente l'espèce qui lui correspond et déterminer la valeur des pK_a des couples acido-basiques impliqués.
2. Lors de la préparation d'une solution d'acide oxalique à la concentration $0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on détermine une concentration en ions HC_2O_4^- à l'équilibre : $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]_{eq} = 85,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 - (a) Déterminer le pH de la solution préparée.
 - (b) Déterminer à l'aide des figures précédentes la valeur de la constante de formation du complexe $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.

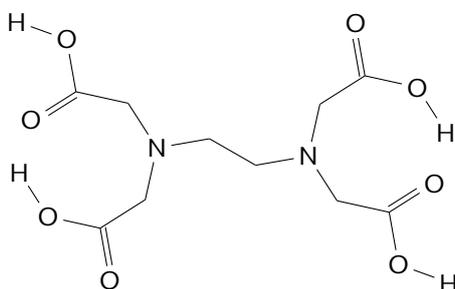
La figure suivante représente les courbes de distribution des complexes manganèse (+III)-oxalate en fonction de $p\text{C}_2\text{O}_4 = -\log \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{c^o}$ pour une concentration totale en ions manganèse (+III) égale à $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: (A) : $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$; (B) : $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$; (C) : $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$; (D) : Mn^{3+}



3. Déterminer par lecture graphique la constantes globale et les constantes successives de dissociation de chacun des complexes.

Entraînement 3*G2E 2015*

De nombreux cations forment des complexes avec la tétrabase (notée Y^{4-}) de l'acide éthylène-diamine tétraacétique (H_4Y) représenté ci-dessous.



La complexation est facilitée par un effet chélate du ligand. On peut ainsi doser de nombreux cations, dès lors qu'on dispose d'un moyen de repérage de l'équivalence. Très souvent, on utilise un indicateur coloré qui donne lui aussi des complexes colorés moins stables avec le cation.

On propose ici un dosage des ions aluminium Al^{3+} par l'EDTA. EDTA désigne, dans ce qui suit, une des formes suivantes : H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} ou Y^{4-} .

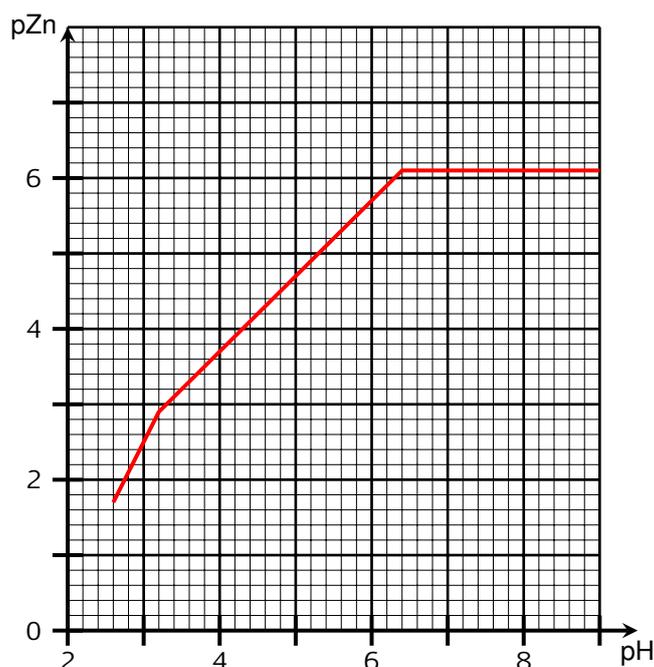
Comme la réaction de formation du complexe $[AlY]^-$ est lente, on réalise un dosage indirect utilisant les ions zinc.

Données :

- Constantes d'acidité de H_4Y : $K_{a1} = 10^{-2,0}$; $K_{a2} = 10^{-2,7}$; $K_{a3} = 10^{-6,2}$; $K_{a4} = 10^{-10,3}$
- Constantes de formation des complexes $[AlY]^-$: $\beta_{AlY} = 10^{16,1}$; $[ZnY]^{2-}$: $\beta_{ZnY} = 15,9$
- Al^{3+} , Zn^{2+} , $[AlY]^-$ et $[ZnY]^{2-}$ sont incolores en solution aqueuse.

1. Représenter le diagramme de prédominance des espèces de l'EDTA en fonction du pH.

L'indicateur coloré utilisé pour le repérage de l'équivalence est l'orangé de xylénol qui forme un complexe violet avec les ions Zn^{2+} . L'orangé de xylénol est un polyacide. Dans le domaine de pH dans lequel les réactions se déroulent, seules 3 espèces peuvent intervenir : In^{4-} de couleur rouge, HIn^{3-} jaune et H_2In^{2-} jaune. Le complexe formé avec Zn^{2+} a pour formule $[ZnIn]^{2-}$, il est violet. On donne, figure suivante, le diagramme de prédominance des espèces In^{4-} , HIn^{3-} , H_2In^{2-} et $[ZnIn]^{2-}$ en fonction du pH et de $pZn = -\log([Zn^{2+}])$. On considère qu'une espèce est prédominante dès lors que sa concentration est supérieure à celles des autres.



- Terminer le diagramme en plaçant les frontières verticales manquantes et attribuer les 4 domaines aux différentes espèces, justifier brièvement.
- Déduire du diagramme la valeur de la constante d'acidité du couple $\text{HIn}^{3-} / \text{In}^{4-}$.
- À l'aide du diagramme, retrouver la valeur de la constante de formation β_{ZnIn} du complexe $[\text{ZnIn}]^{2-}$.
- Retrouver, par le calcul, la pente du segment compris entre $\text{pH} = 3,2$ et $\text{pH} = 6,4$.

Le protocole du dosage de la solution d'ions H_2Y^{2-} par une solution d'ion Zn^{2+} est le suivant.

- Introduire un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'ions H_2Y^{2-} puis un volume d'eau distillée d'environ 110 mL et trois spatulées d'hexaméthylènetétramine (base notée B, le couple BH^+/B a une constante d'acidité K_a telle que $\text{p}K_a = 5,1$).
- Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6 à l'aide d'acide chlorhydrique ou d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
- Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{\text{Zn}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Deux dosages ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 20,1 mL et 20,0 mL.

- Donner le matériel utilisé pour les divers prélèvements et ajouts de solutions.
- Écrire l'équation de la réaction de dosage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces. Calculer sa constante de réaction.
- Avant l'équivalence, indiquer la couleur de la solution.
- Écrire l'équation de la réaction induisant un changement de couleur de la solution à l'équivalence. Préciser la couleur de la solution après l'équivalence. Justifier pourquoi le pH est maintenu à la valeur de 5 lors du dosage. Indiquer s'il convient de relever le volume équivalent au début ou à la fin du virage.

10. Calculer la concentration de la solution d'EDTA, C_{EDTA} .

Le protocole du dosage de la solution d'ions Al^{3+} notée **S**, de concentration C_{Al} , est le suivant.

- Dans un erlenmeyer, introduire successivement une prise d'essai de volume $V_S = 10,0 \text{ mL}$ de la solution **S**, un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'ions H_2Y^{2-} de concentration C_{EDTA} déterminée précédemment, puis un volume d'eau distillée d'environ 100 mL et trois spatulées d'hexaméthylènetétramine.
- Ajuster le pH à une valeur comprise entre 5 et 6.
- Ajouter 5 gouttes de solution d'orangé de xylénol.
- Titrer par la solution d'ions Zn^{2+} de concentration $C_{\text{Zn}} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On précise que l'orangé de xylénol ne forme pas de complexe avec les ions Al^{3+} .

Deux dosages ont conduit au relevé des volumes équivalents suivants : 13,4 mL et 13,6 mL.

11. Écrire l'équation de la réaction qui se produit avant le dosage, en tenant compte du pH pour le choix des espèces.
12. Écrire l'équation de la réaction de dosage. Dresser la liste des espèces présentes dans l'erlenmeyer avant puis après le virage de la solution.
13. Calculer la concentration C_{Al} de la solution **S**.

Entraînement 4

CAPES Externe 2019

La chlorose ferrique est une maladie des plantes qui se caractérise par une décoloration et un jaunissement des feuilles, due à une carence en fer. Le fer, le magnésium, le manganèse, le zinc, l'azote sont indispensables pour synthétiser la chlorophylle. Si ces éléments manquent dans le sol, la concentration de la chlorophylle sera moindre et la couleur moins verte. Dans le cas de carences nutritionnelles, on utilise des chélates de fer-EDTA (acide éthylène-diamine-tétraacétique) que l'on trouve en agriculture biologique. La chlorose peut aussi être traitée avec du purin d'ortie, puisque l'ortie est un excellent engrais riche en éléments azote, potassium et fer.

1. Écrire la structure électronique fondamentale de l'ion fer (III).
2. Un protocole expérimental de dosage des ions Fe^{3+} présents dans le sol par spectrophotométrie UV-Visible a été proposé à des élèves de première STL-SPCL (document en annexe). Sur le deuxième document en annexe, corriger le compte rendu de l'élève en repérant les erreurs, en annotant la copie et en formulant les conseils appropriés.
3. En utilisant un diagramme de prédominance gradué en $p\text{SCN}$, montrer que les conditions expérimentales de l'activité (document en annexe) permettent d'affirmer que le complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ est majoritaire.

Données :

Numéro atomique du fer $Z = 26$.

Masse molaire du fer $M = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de formation de complexe : ion thiocyanatofer (III) $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ $\beta_1 = 10^{3,1}$.

Dosage des ions fer (III) contenus dans un sol

I. Principe du dosage

Les ions thiocyanate SCN^- réagissent quantitativement avec les ions fer (III) pour former un complexe coloré $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Cette coloration permet de faire un dosage spectrophotométrique des ions fer (III). L'acide chlorhydrique sert à maintenir le milieu suffisamment acide pour empêcher la formation d'un précipité d'hydroxyde de fer (III).

II. Mode opératoire

1. Préparation d'une gamme étalon

Dans chaque fiole jaugée de volume $V_F = 50,0$ mL, introduire :

- un volume V_i d'une solution d'ions Fe^{3+} de concentration $C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$,
- 1 mL d'acide chlorhydrique à 5 mol.L^{-1} ,
- 1 mL de solution de thiocyanate de potassium (KSCN) à 2 mol.L^{-1} ,
- le volume d'eau nécessaire pour compléter au trait de jauge chaque fiole jaugée.

Fiole n°	0	1	2	3	4	5
V_i (mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

2. Dilution de la solution (S)

De l'eau riche en ion ferrique a été récupérée d'une nappe phréatique. On appelle (S) cette solution. Dans une fiole jaugée (F) de 50,0 mL, introduire :

- 25,0 mL de solution (S),
- 1 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol L^{-1} ,
- 1 mL de solution de thiocyanate de potassium (KSCN) à 2 mol L^{-1} ,
- le volume d'eau nécessaire pour compléter au trait de jauge la fiole.

3. Mesure des absorbances

Relever l'absorbance A_i de chaque solution de la gamme étalon réalisée ainsi que l'absorbance A_F de la solution contenue dans la fiole (F) préparée par dilution de la solution (S). La longueur d'onde de travail est fixée à 480 nm.

Agiter systématiquement les fioles avant chaque mesure. Si une mesure est refaite, utiliser un nouveau prélèvement après avoir agité la fiole.

III. Questions

1. On appelle C_i la concentration en ions Fe^{3+} dans la fiole n°i. Calculer C_i pour chaque solution de la gamme en justifiant au moins un calcul.
2. Tracer la courbe d'étalonnage.
3. Donner l'expression de la loi de Beer-Lambert en définissant chaque terme et en donnant son unité.
4. Justifier le choix de la solution n°0 pour faire le zéro.
5. Déterminer la concentration C_F en ions Fe^{3+} dans la fiole jaugée.
6. En déduire la concentration C_{Fe} en ions Fe^{3+} dans (S).

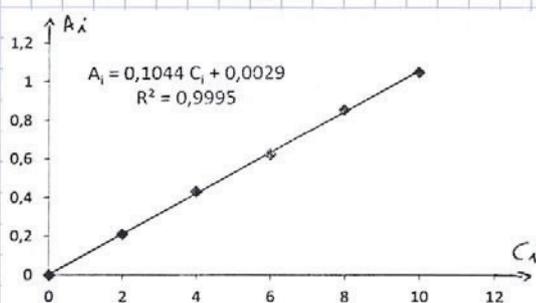
III - Questions

$$1. C_i = C \times \frac{V_i}{V_F}$$

$$\text{Exemple: } C_2 = C \times \frac{V_2}{V_F} = 100 \times \frac{2,0}{50,0} = \underline{4,00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$$

2.

Fiole n°	0	1	2	3	4	5
V_i (mL)	0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
C_i (mgL ⁻¹)	0	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00
A_i	0	0,21	0,43	0,62	0,85	1,04



$$3. A_i = \epsilon \times l \times C_i \rightarrow \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

\downarrow L · mol⁻¹ · cm⁻¹

4. La solution n° 0 contient de l'eau pour faire le zéro.

5. D'après le graphique $A_i = 0,1044 C_i + 0,0029$

$$A_F = 0,67 \text{ donc } \frac{0,67 - 0,0029}{0,1044} = C_F$$

$$C_F = \underline{6,389 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$$

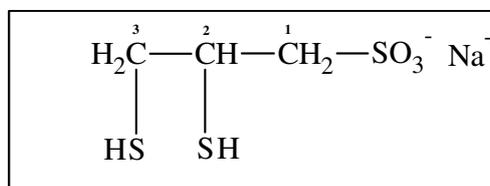
$$6. C_{\text{Fe}^{3+}} = \underline{6,389 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Entraînement 5

ENV 2015

Le 2,3-dimercaptopropan-1-sulfonate de sodium ou DMPS, représenté figure suivante, est un chélateur capable de complexer certains métaux lourds dont le mercure. Dans plusieurs pays européens, il est utilisé lors de thérapie dite « par chélation » afin de traiter les intoxications chroniques ou aigües notamment au mercure. Lors de ce traitement, le chélateur DMPS est soit

injecté par intraveineuse, soit ingéré par voie orale. Cette thérapie par chélation est un procédé controversé. Produit par la société pharmaceutique Heyl, le DMPS est utilisé notamment en Allemagne, aux Pays-Bas, en Belgique et en Suisse. Il n'est pas utilisé en France, n'y disposant pas d'une autorisation de mise sur le marché.



Grâce à ses fonctions thiols (-SH), le DMPS un ligand bidentate qui peut former des complexes 1 :1 et 1 :2 en présence d'ion mercurique Hg^{2+} . Dans la notation X :Y, X correspond au nombre de cation et Y au nombre de ligand.

1. Etablir le diagramme de prédominance en fonction de $p\text{DMPS} = -\log([\text{DMPS}])$.

Suite à une exposition au mercure, supposons qu'un patient, dont le volume sanguin est de 5,0 L, possède une concentration de cation mercurique dans le sang de l'ordre de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On lui injecte par intraveineuse une ampoule entière contenant 250 mg de DMPS.

2. Calculer la concentration de DMPS dans le sang après injection.
3. Quel sera l'espèce mercurielle prédominante dans ces conditions ?
4. Calculer la concentration en ion mercurique Hg^{2+} présent dans le sang après injection du DMPS. Conclure.

Données :

Constante globale de formation de complexe entre DMPS et Hg^{2+} : $\log(\beta_1) = 27,1$; $\log(\beta_2) = 36,5$

Masses molaires :

Elément	H	C	O	Na	S	Hg
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,0	12,0	16,0	23,0	32,1	200,6

Entraînement 6

Très adapté de Agro-Véto 2019

Bien que le luminol soit connu depuis 1902, ce n'est qu'en 1913 qu'a été découverte sa chimi-luminescence. Curtuis et Semper, deux scientifiques, l'ont découverte par hasard après l'avoir dissous dans de l'hydroxyde de sodium et ensuite oxydé avec du peroxyde d'hydrogène ou de l'hypochlorite de sodium, le mélange a alors émis une forte lumière [...] plus intense que n'importe quelle autre réaction chimique connue.

Un des réactifs dans les protocoles disponibles est une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ dans l'eau distillée à laquelle est ajouté du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . Cette solution est ensuite mélangée à une solution basique contenant le luminol, provoquant la chimiluminescence.

Un des mécanismes proposés implique l'anion radical superoxyde O_2^- . Au pH étudié, H_2O_2 est sous la forme de sa base conjuguée HO_2^- .

1. Montrer que le potentiel standard à $\text{pH} = 0$ du couple $\text{O}_2^-/\text{H}_2\text{O}_2$ s'exprime par : $E^\circ(\text{O}_2^-/\text{H}_2\text{O}_2) = 2E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) - E^\circ(\text{O}_2/\text{O}_2^-)$, puis le calculer.
2. Montrer que le potentiel standard à $\text{pH} = 0$ du couple $\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-$ s'exprime par : $E^\circ(\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-) = E^\circ(\text{O}_2^-/\text{H}_2\text{O}_2) + a \times \text{p}K_a$ où $\text{p}K_a$ est le $\text{p}K_a$ du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$ et a est une constante à déterminer. Calculer ensuite $E^\circ(\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-)$.

 **Document**
Potentiel standard apparent

Afin de prévoir si une réaction d'oxydoréduction est thermodynamiquement favorable, on peut comparer les potentiels standard des couples mis en jeu. La réaction ayant lieu en milieu basique, il est plus judicieux de comparer les potentiels standard à $\text{pH} = 14$. Pour cela on introduit la notion de potentiel standard apparent E_{app}° . Lorsque la demi-équation fait apparaître des protons H^+ , le potentiel calculé par la relation de Nernst contient un terme en pH . Ce terme sommé à celui en potentiel standard forme le potentiel standard apparent.

- À l'aide du document, exprimer le potentiel standard apparent du couple $\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-$, puis le calculer à $\text{pH} = 14$.
- Conclure quant à la possibilité de la réaction entre $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et HO_2^- à $\text{pH} = 14$. Justifier qualitativement l'utilisation du complexe de fer III plutôt que celui des ions Fe^{3+} .
- Écrire l'équation bilan de la réaction en milieu basique entre $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et HO_2^- produisant O_2^- .

Données :

Potentils standard à $\text{pH} = 0$: $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{O}_2^-) = -0,28 \text{ V}$

Potentils standard apparents $\text{pH} = 14$:

$E^{\circ}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0,36 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) = -0,60 \text{ V}$

Constante de formation globale : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \beta_6 = 10^{31}$

Constante d'acidité du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 : $\text{p}K_{\text{a}} = 11,8$

Entraînement 7

ENS BCPST 2019

Montrer, de manière générale, qu'il est thermodynamiquement plus facile de complexer un métal par un ligand possédant deux sites de coordination tel que le ligand hoz (Schéma 2a) que par deux ligands ne possédant qu'un seul site de coordination (Schéma 2b). (Indication : on pourra comparer qualitativement l'enthalpie et l'entropie standard des réactions des schémas 2a et 2b).

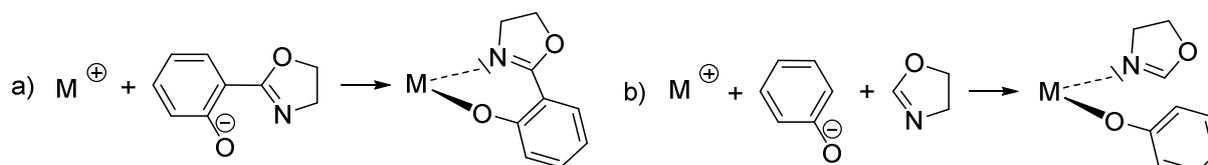


Schéma 2 : complexation d'un cation M^+

a) par un ligand bifonctionnel ; b) par deux ligands monofonctionnels.

Corrections

Entraînement 1

- Lorsque $\log([L])$ augmente les complexes possèdent une stœchiométrie en ligand de plus en plus élevée. Donc **a** correspond à Ag^+ , **b** à $[\text{AgL}]^+$ et **c** à $[\text{AgL}_2]^+$.
- L'espèce **b** ne possède aucun domaine de concentration de ligand où elle prédomine. Elle n'est pas stable, elle se dismute selon :



- On remarque que $(0) = (2) - (1)$, donc $\Delta_r G_0^\circ = \Delta_r G_2^\circ - \Delta_r G_1^\circ$. On en déduit :

$$K_0^\circ = \frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = \frac{e^{3,75}}{e^{2,96}} = 2,2$$

La constante d'équilibre est faible, la dismutation n'est pas complète.

- On remarque que $(3) = (1) + (2)$, donc $\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + \Delta_r G_2^\circ$. On en déduit :

$$\beta_2 = K_3^\circ = K_1^\circ \times K_2^\circ = K_{f1} \times K_{f2} = e^{2,96} \times e^{3,75} = 8,2 \times 10^2$$

Pour calculer la constante d'équilibre à 20 °C on intègre la loi de Van't Hoff :

$$\ln(K_3^\circ(T_2)) - \ln(K_3^\circ(T_1)) = -\frac{\Delta_r H_3^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

soit :

$$\begin{aligned} \beta_2(20^\circ\text{C}) = K_3^\circ(20^\circ\text{C}) &= K_3^\circ(25^\circ\text{C}) \times \exp\left(-\frac{\Delta_r H_3^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \\ &= 8,2 \times 10^2 \times \exp\left(-\frac{-29,4 + (-36,9)}{8,314} 10^3 \left(\frac{1}{293} - \frac{1}{298}\right)\right) \\ &= 1,3 \times 10^3 \end{aligned}$$

La constante de formation globale β_2 diminue fortement lorsque la température augmente. Le complexe à deux ligands existe probablement sous forme de traces seulement à température modérée.

- Calcul de la valeur de l'entropie standard de réaction $\Delta_r S_3^\circ$:

$$\begin{aligned} -RT \ln(\beta_2) &= \Delta_r H_3^\circ - T \Delta_r S_3^\circ \Leftrightarrow \Delta_r S_3^\circ = \frac{\Delta_r H_3^\circ + RT \ln(\beta_2)}{T} = \frac{\Delta_r H_3^\circ}{T} + R \ln(\beta_2) \\ \Rightarrow \Delta_r S_3^\circ &= \frac{-29,4 + (-36,9)}{298} 10^3 + 8,314 \ln(8,2 \times 10^2) \\ \Rightarrow \Delta_r S_3^\circ &= -1,7 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

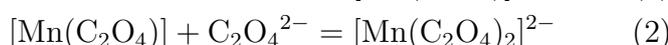
L'entropie standard de réaction est négative, ce qui est cohérent avec la diminution du désordre entraînée par la réaction, qui consomme 3 molécules pour en former une.

Entraînement 2

- Plus le pH est faible plus la forme est acide, donc la courbe (1) correspond au diacide $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, la courbe (2) à l'ampholyte HC_2O_4^- et la courbe (3) à la dibase $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Les pK_a s'obtiennent à l'abscisse des points d'intersection des courbes d'après la relation de Henderson : $pK_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 1,2$ et $pK_{a2}(\text{HC}_2\text{O}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 4,2$.
- (a) Par lecture graphique de l'abscisse correspondant à l'ordonnée $85,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sur la courbe (2), le pH vaut 1,1.
 (b) On souhaite déterminer la constante globale de formation β_2 correspondant à :



qui peut s'écrire comme combinaison linéaire de :



Ces deux équilibres correspondent à des couples dont les frontières associées sont présentes sur le diagramme potentiel-pH. Ainsi les constantes d'équilibres s'expriment, en tenant compte de la condition de frontière :

$$K_{f1} = \frac{[[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]]_{\text{éq}} \times C^\circ}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{éq}}} = \frac{C^\circ}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{fr}}}$$

$$K_{f2} = \frac{[[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}]_{\text{éq}} \times C^\circ}{[[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]]_{\text{éq}} \times [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{éq}}} = \frac{C^\circ}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{\text{éq}}}$$

La frontière entre Mn^{2+} et $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ correspond à $\text{pH}_{\text{fr1}} = 1,3$. D'après la courbe de distribution, à ce pH, $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 0,11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On en déduit :

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{a2} \times [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \times C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-4,2} \times 0,11 \times 1,0}{10^{-1,3}} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

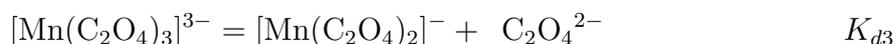
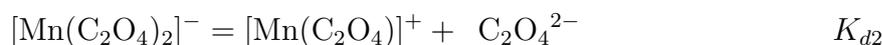
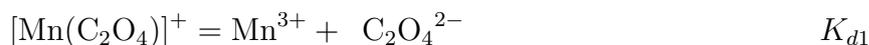
(Remarque : l'utilisation de la courbe de distribution pour le ligand non complexé ne pose pas de problème car la concentration en complexe est très faible compte-tenu de la concentration totale de manganèse.)

Ainsi $K_{f1} = \frac{1,0}{1,4 \times 10^{-4}} = 7,2 \times 10^3$.

La frontière entre $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ et $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ correspond à $\text{pH}_{\text{fr2}} = 3,7$. D'après la courbe de distribution, à ce pH, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On en déduit $K_{f2} = \frac{1,0}{0,05} = 20$.

Ainsi $\beta_2 = K_{f1} \times K_{f2} = 7,2 \times 10^3 \times 20 = 1,4 \times 10^5$.

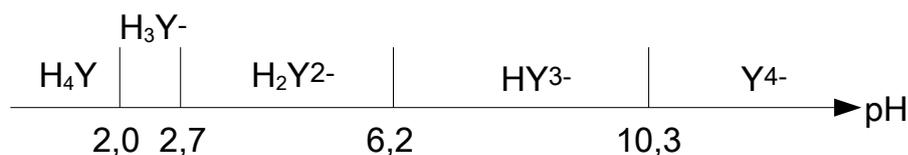
- Les équilibres étudiés sont :



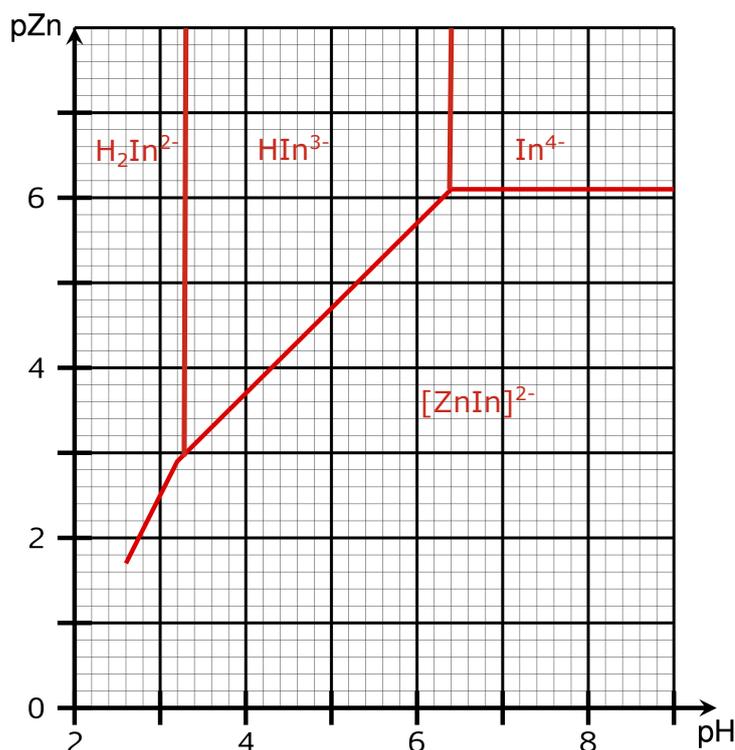
On remarque que lorsque les concentrations des deux espèces du manganèse sont égales, $K_{di} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{C^\circ}$ donc $pK_{di} = p\text{C}_2\text{O}_4$: $pK_{d1} = 10,0$, $pK_{d2} = 6,3$, $pK_{d3} = 2,4$. On en déduit également $K_d = K_{d1} \times K_{d2} \times K_{d3} = 10^{-(10,0+6,3+2,4)} = 10^{-18,7}$.

Entraînement 3

1. Diagramme de prédominance de l'EDTA :



2. Diagramme de complexation :



Pour les valeurs élevées de pZn , c'est-à-dire les concentrations faibles en zinc, le diagramme est celui d'un diacide faible. A faible valeurs de pZn c'est le complexe qui prédomine.

3. Lecture graphique :
- $pK_a(HIn^{3-}/In^{4-}) = 6,4$

4. Réaction de formation du complexe :
- $Zn^{2+} + In^{4-} = [ZnIn]^{2-}$

Frontière entre les domaines de prédominance de In^{4-} et $[ZnIn]^{2-}$: $pZn = 6,05$

Constante globale de formation $\beta_{ZnIn} = \frac{[[ZnIn]^{2-}]_{\text{éq}} \times C^\circ}{[Zn^{2+}]_{\text{éq}} \times [In^{4-}]_{\text{éq}}}$

A la frontière $[[ZnIn]^{2-}]_{\text{fr}} = [In^{4-}]_{\text{fr}}$ donc $\beta_{ZnIn} = \frac{C^\circ}{[Zn^{2+}]_{\text{fr}}} = 10^{6,05}$

5. Couple associé à la frontière entre pH = 3,2 et pH = 6,4 :
- $[ZnIn]^{2-} / HIn^{3-}$

Equation associée : $Zn^{2+} + HIn^{3-} = [ZnIn]^{2-} + H^+$

Constante d'équilibre : $K^\circ = \frac{[[ZnIn]^{2-}]_{\text{éq}} \times [H^+]_{\text{éq}}}{[Zn^{2+}]_{\text{éq}} \times [HIn^{3-}]_{\text{éq}}}$

Convention de frontière : $[[ZnIn]^{2-}]_{\text{fr}} = [HIn^{3-}]_{\text{fr}}$

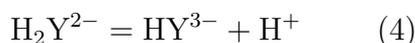
Equation de la frontière : $K^\circ = \frac{[H^+]_{\text{fr}}}{[Zn^{2+}]_{\text{fr}}}$ soit $pZn = pH + \log(K^\circ)$

Pente : 1

6. Matériel utilisé : V_0 est mesuré à la pipette jaugée, le volume d'eau distillée à l'éprouvette graduée, le volume délivré de la solution de zinc à la burette graduée.

7. Equation de la réaction de titrage : $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = [\text{ZnY}]^{2-} + 2\text{H}^+$ (1)

Constante d'équilibre :



(1) = (2) + (3) + (4) donc $\Delta_r G_1^\circ = \Delta_r G_2^\circ + \Delta_r G_3^\circ + \Delta_r G_4^\circ$. Soit :

$$\begin{aligned} -RT \ln(K^\circ) &= -RT \ln(\beta_{\text{ZnY}}) - RT \ln(K_{\text{a3}}) - RT \ln(K_{\text{a4}}) \\ \Leftrightarrow K^\circ &= \beta_{\text{ZnY}} \times K_{\text{a3}} \times K_{\text{a4}} \\ \Rightarrow K^\circ &= 10^{15,9} \times 10^{-6,2} \times 10^{-10,3} = 10^{-0,6} \end{aligned}$$

Remarque : la constante K° paraît très faible mais en fait le contrôle du pH permet de rendre la réaction quantitative.

8. Couleur de la solution avant l'équivalence : jaune (couleur de HIn^{3-})

9. Equation de la réaction qui implique un changement de couleur à l'équivalence : $\text{Zn}^{2+} + \text{HIn}^{3-} = [\text{ZnIn}]^{2-} + \text{H}^+$

Couleur de la solution après l'équivalence : violet (couleur de $[\text{ZnIn}]^{2-}$).

Maintien du pH pour éviter que le changement de pH par la réaction, ce qui pourrait fausser l'interprétation du changement de couleur. En outre en milieu basique $\text{Zn}(\text{OH})_2$ précipite, et le changement de couleur serait de rouge à violet.

Relevé au début du changement de couleur car cela traduit l'existence des premiers ions Zn^{2+} non complexés par l'EDTA.

10. Relation à l'équivalence : $C_{\text{EDTA}}V_0 = C_{\text{Zn}}V_{\text{equiv.}}$

Application numérique : $C_{\text{EDTA}} = \frac{C_{\text{Zn}}V_{\text{equiv.}}}{V_0} = \frac{1,00 \times 10^{-2} \times 20,0}{20,0} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

11. Réaction préalable au dosage : $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = [\text{AlY}]^- + 2\text{H}^+$

12. Equation de la réaction de dosage : $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = [\text{ZnY}]^{2-} + 2\text{H}^+$

Listes des solutés avant l'équivalence : H_2Y^{2-} , $[\text{AlY}]^-$, 2H^+ , $[\text{ZnY}]^{2-}$, HIn^{3-}

Listes des solutés après l'équivalence : $[\text{AlY}]^-$, 2H^+ , $[\text{ZnY}]^{2-}$, $[\text{ZnIn}]^{2-}$, Zn^{2+}

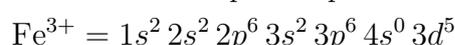
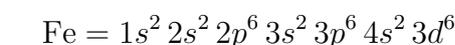
13. Concentration de la solution : $C_{\text{Al}}V_S + C_{\text{Zn}}V_{\text{equiv.}} = C_{\text{EDTA}}V_0$

Application numérique :

$$C_{\text{Al}} = \frac{C_{\text{EDTA}}V_0 - C_{\text{Zn}}V_{\text{equiv.}}}{V_S} = \frac{1,00 \times 10^{-2} \times 20,0 - 1,00 \times 10^{-2} \times 13,5}{10,0} = 6,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Entraînement 4

1. Structures électroniques à l'état fondamental :



2. Commentaires sur la copie :

- Question 1 : Indiquer que la formule provient de la conservation de la quantité de matière de soluté, et veiller aux chiffres significatifs.
- Question 2 : Le modèle choisi est affine, plutôt que linéaire, pourquoi ? incertitudes (pas d'après le protocole fourni) ?
- Question 3 : Incohérence des unités.
- Question 4 : Le "zéro" ou "blanc" sert à mesurer l'absorbance de tout ce qui n'est pas le soluté d'intérêt, ici le complexe fer-SCN, d'où le choix de la solution n°0 qui ne contient pas le fer nécessaire à la formation du complexe, mais tout le reste.
- Question 5 : Trop de chiffres significatifs.
- Question 6 : La dilution lors de la préparation de la solution n'a pas été prise en compte.

Globalement les éléments de raisonnements sont présents, un petit gain de rigueur permettra de progresser encore :-).

3. Expression de la constante globale de formation :

$$\beta_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}_{\text{éq}} \times C^\circ}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} \times [\text{SCN}^-]_{\text{éq}}}$$

A la frontière $p\text{SCN} = \log(\beta_1) = 3,1$.

Diagramme de prédominance :



Conditions opératoires du protocole :

- Concentration initiale en ion thiocyanate SCN^- de l'ordre de $\frac{1 \times 2}{50,0} = 4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Concentration initiale en ion fer Fe^{3+} de l'ordre de $\frac{5}{50,0} \frac{100 \times 10^{-3}}{56} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- La concentration en ion thiocyanate variera donc toujours peu lors de la formation du complexe, avec $p\text{SCN} = -\log\left(\frac{4 \times 10^{-2}}{1,0}\right) = 1,4$. Il s'agit donc bien du domaine de prédominance du complexe.

Entraînement 5

1. Equilibres de complexation étudiés :

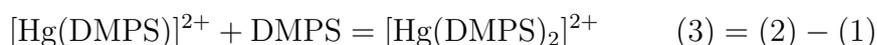
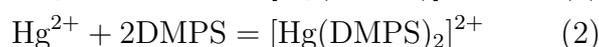
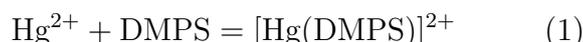


Diagramme de prédominance :



2. Concentration de DMPS :

$$C = \frac{m}{MV} = \frac{250 \times 10^{-3}}{(3 \times 12,0 + 3 \times 32,1 + 3 \times 16,0 + 1 \times 23,0 + 7 \times 1,0) \times (5,0)} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Initialement $p\text{DMPS} = 3,6$ donc il est envisageable de former $[\text{Hg}(\text{DMPS})_2]^{2+}$ selon l'équation (2). Le mercure est alors principalement sous forme $[\text{Hg}(\text{DMPS})_2]^{2+}$.

4. Condition d'équilibre :

$$\beta_2 = \frac{[[\text{Hg}(\text{DMPS})_2]^{2+}]_{\text{éq}} \times (C^\circ)^2}{[\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}} \times [\text{DMPS}]_{\text{éq}}^2} \Leftrightarrow 10^{36,5} = \frac{x_{\text{éq}} \times (1,0)^2}{(5,0 \times 10^{-5} - x_{\text{éq}}) \times (2,4 \times 10^{-4} - 2x_{\text{éq}})^2}$$

Résolution numérique : $x_{\text{éq}} = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (constante d'équilibre très élevée = réaction totale).

Il n'y a plus d'ion mercure libre Hg^{2+} , l'injection est très efficace.

Evaluation de l'ordre de grandeur restant :

$$\begin{aligned}
 [\text{Hg}^{2+}]_{\text{éq}} &= \frac{[[\text{Hg}(\text{DMPS})_2]^{2+}]_{\text{éq}} \times (C^\circ)^2}{\beta_2 \times [\text{DMPS}]_{\text{éq}}^2} \\
 &= \frac{5,0 \times 10^{-5} \times (1,0)^2}{10^{36,5} \times (2,4 \times 10^{-4} - 2 \times 5,0 \times 10^{-5})^2} \\
 &= 8 \times 10^{-34} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

Entraînement 6

1. *Combinaison linéaire ...*; $E^\circ(\text{O}_2^-/\text{H}_2\text{O}_2) = 1,66 \text{ V}$
2. *Combinaison linéaire ...*; $a = -\frac{RT \ln(10)}{F}$; $E^\circ(\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-) = 0,95 \text{ V}$
3. $E_{\text{app}}^\circ(\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-) = E^\circ(\text{O}_2^-/\text{HO}_2^-) - 0,06\text{pH} = 0,95 - 0,06 \times 14 = 0,11 \text{ V}$
4. (*Règle du gamma*) D'après les potentiels standard apparents la réaction entre $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et HO_2^- à $\text{pH} = 14$ est thermodynamiquement favorisée, ce qui n'est pas le cas de la réaction entre $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et HO_2^- à $\text{pH} = 14$, d'où l'intérêt de l'utilisation du complexe.
5. *Combinaison linéaire ...*; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{HO}_2^- + \text{HO}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

Entraînement 7 En terme enthalpique les deux situations présentées sont analogues, les liaisons formées étant de même nature. En revanche, l'entropie standard de réaction plus négative dans le cas 2b car la diminution du nombre de molécules est plus importante, ce qui diminue le désordre. L'enthalpie libre standard de réaction est donc plus élevée dans le cas 2b, donc la constante d'équilibre est plus faible. Il est donc bien thermodynamiquement plus favorisée d'utiliser un ligand à deux sites de coordination (2a).