

**DS n°7**  
**SOLUTIONS AQUEUSES**

**Problème : Quelques applications de la chimie des complexes des métaux de transition (d'après CCP PC2 2014)**

*L'énoncé a été modifié pour être en accord avec le programme officiel de 2025 et faisable sans calculatrice.*

Nous nous intéressons ici à la chimie des complexes des métaux de transition, en mettant l'accent sur deux métaux, le cobalt et le fer. Quelques caractéristiques géométriques de complexes du cobalt sont étudiées dans une première partie (1., questions 1.1. à 1.9.). Ces complexes sont importants dans l'industrie, puisqu'ils peuvent catalyser un certain nombre de réactions. L'étude d'une réaction d'hydroformylation catalysée par un complexe de cobalt fait l'objet des questions 1.10. à 1.14.. Les complexes du fer sont connus pour la variabilité de leurs nombres d'oxydation (deuxième partie 2., questions 2.1. à 2.4.). Ils sont également d'une importance considérable en biologie. Un exemple bien connu est celui de l'hémoglobine présente dans le sang et qui assure le transport du dioxygène. Quelques aspects de la chimie de l'hémoglobine font l'objet des questions 2.5. à 2.9.. Les différentes sous-parties sont largement indépendantes.

**Données :**

numéros atomiques  $Z$  :

Élément	C	O	Co
Numéro atomique $Z$	6	8	27

masses molaires atomiques (en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) :

Élément	H	N	O	S	Cl	Co
Masse molaire atomique ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1,0	14,0	16,0	32,0	35,5	59,0

pression standard  $P^\circ = 1 \text{ bar}$

constante des gaz parfaits :  $R \approx 8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

densité de l'acide sulfurique  $d \approx 1,8$

masse molaire de l'acide sulfurique  $M \approx 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

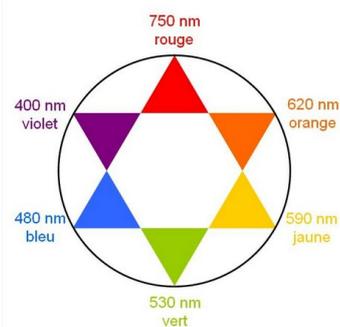
à 298 K :  $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$  en volts

Constantes d'acidité :

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,1$$

$$K_{a2}(\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}/\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-) = 3,9$$

cercle chromatique :



**Valeurs approchées :**

$$\ln(0,02) \approx -4$$

$$10^{0,2} \approx 1,6$$

$$\log(1,6) \approx 0,2$$

$$10^{0,3} \approx 2$$

$$\log(2) \approx 0,3$$

$$10^{0,6} \approx 4$$

$$\log(4) \approx 0,6$$

$$10^{0,7} = 5$$

$$\log(5) \approx 0,7$$

## 1. Étude de quelques complexes du cobalt

### Géométrie, stéréochimie et chimie en solution aqueuse de quelques complexes du cobalt

Le cobalt (II) peut former des complexes avec différents ligands, par exemple  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et  $\text{CoCl}_4^{2-}$  avec les ligands eau et chlorure. Ces deux complexes sont colorés. Le maximum de l'absorbance du premier complexe se situe à 540 nm ; le maximum du second à 670 nm.

- 1.1. Qu'est-ce qu'un élément de transition ?
- 1.2. Écrire la configuration électronique du cobalt Co, ainsi que des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Co}^{3+}$ , dans leur état fondamental. Combien d'électrons de valence chacune de ces trois espèces possède-t-elle ?
- 1.3. Quelle est la couleur de chaque complexe ? Justifier.

On s'intéresse maintenant à la géométrie et à la stéréochimie de complexes du cobalt (II) et du cobalt (III).

- 1.4. Représenter, sur la copie, le complexe  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  en montrant sa structure tridimensionnelle et la nommer.
- 1.5. Des réactions de substitutions successives du ligand  $\text{H}_2\text{O}$  par le ligand  $\text{NH}_3$  peuvent avoir lieu et mener à la formation de six complexes de type :  
 $\text{Co}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}^{3+}$  avec n entier,  $n = 1 \dots 6$ .  
Pour  $n = 1, 2$  et  $3$ , dénombrer et dessiner tous les stéréoisomères possibles.
- 1.6. On s'intéresse maintenant au ligand éthylènediamine, noté en, de formule semi-développée  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .
  - 1.6.1. Quelle différence y-a-t-il entre le ligand éthylènediamine et le ligand ammoniac ?
  - 1.6.2. On considère maintenant les deux complexes suivants :  $\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4^{2+}$  et  $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ . Dessiner les stéréoisomères possibles de chacun de ces complexes. Y a-t-il un (des) complexe(s) chiral (chiraux) ? Justifier.

Dans ce qui suit, on étudie le complexe  $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ . Ce complexe est synthétisé au préalable sous forme d'un sel solide et on cherche à le caractériser en déterminant, par exemple, sa masse molaire. Pour cela, une masse  $m = 0,10$  g du solide est dissoute dans l'eau et la solution obtenue est mise en contact avec une résine échangeuse de cations. Cette résine a été au préalable plongée dans une solution d'acide chlorhydrique, ce qui permet à des ions  $\text{H}^+$  de se fixer sur la résine. Quand la solution de complexe est introduite, un échange de cations se produit et les ions  $\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5^{2+}$  se fixent alors sur la résine.

- 1.7. Écrire l'équation de la réaction d'échange des ions sur la résine.

Par entraînement à l'eau distillée, on recueille ensuite tous les ions  $H^+$  échangés dans un volume total de 100 mL. On prélève alors un quart de cette solution que l'on dose avec une solution de soude de concentration molaire  $0,0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'équivalence du dosage est repérée à l'aide de la phénolphthaléine et correspond à un volume de soude versé de 10,0 mL.

- 1.8. Déduire de ce protocole la quantité d'ions  $\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5^{2+}$  présents initialement dans la solution.
- 1.9. En déduire la masse molaire du complexe  $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ . Est-ce le résultat attendu ?

### Un complexe de cobalt comme catalyseur de la réaction d'hydroformylation

Dans tout ce qui suit, les gaz sont considérés comme parfaits.

- 1.10. Les complexes des métaux de transition sont souvent utilisés comme catalyseurs, que ce soit en catalyse homogène ou hétérogène. Un exemple est celui de la réaction d'hydroformylation qui consiste à faire réagir un alcène avec un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène sous pression pour former un aldéhyde. Cette réaction doit en partie son nom au formaldéhyde, car tout se passe comme s'il y avait addition de méthanal, appelé aussi formaldéhyde, sur la double liaison.

Un exemple de ce type de transformation est donné dans le cas du propène selon l'équation de réaction ci-dessous :



L'enthalpie standard de la réaction à 298 K vaut  $\Delta_r H^\circ = -134 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Cette réaction est importante industriellement et le but de cette question est d'analyser les différents paramètres utilisés pour optimiser la formation des aldéhydes par hydroformylation.

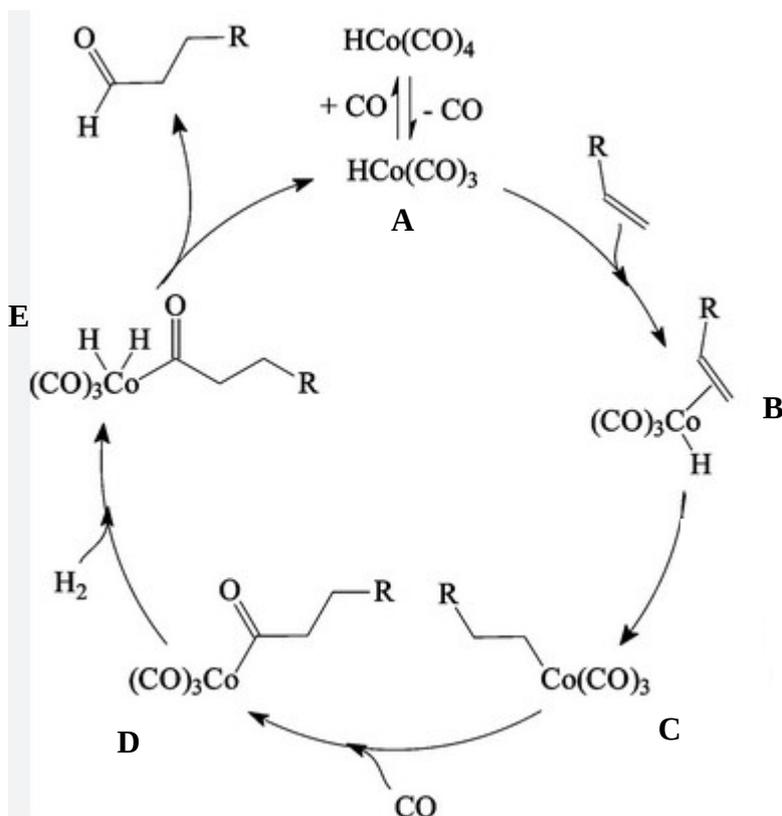
- 1.10.1. Industriellement, la réaction a lieu à température élevée. Pourquoi ?
- 1.10.2. À température et composition fixées, quel est l'effet d'une augmentation de la pression totale sur l'état d'équilibre ? Quel est l'effet d'une augmentation, à température et volume constants, de la quantité initiale d'alcène ?

On part d'un mélange initial contenant 240 moles de propène, 70 moles de monoxyde de carbone et 70 moles de dihydrogène dans une enceinte indéformable. À l'état d'équilibre, 40 moles de propène ont été transformées en aldéhyde. La température est fixée à 500 K. La pression totale est de 30 bar.

- 1.11. Proposer deux formes mésomères du monoxyde de carbone CO. Justifier quelle forme est la plus représentative de la molécule.
- 1.12. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction à 500 K et la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction à 500 K.
- 1.13. On se place dans l'approximation d'Ellingham.
  - 1.13.1. Rappeler les hypothèses de cette approximation.
  - 1.13.2. Déterminer la valeur de l'entropie standard de la réaction à 500 K. Commenter son signe.

**1.14.** Le procédé industriel classique de la réaction d'hydroformylation utilise un catalyseur à base de cobalt.

Le cycle catalytique est représenté ci-dessous :



**1.14.1.** Indiquer le catalyseur de cette réaction ainsi que le précurseur du catalyseur.

**1.14.2.** Dans le cas où  $\text{R} = \text{CH}_3$ , écrire l'équation-bilan de la réaction en représentant les molécules organiques en écriture topologique.

**1.14.3.** Nommer les étapes  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ ,  $\text{B} \rightarrow \text{C}$ ,  $\text{C} \rightarrow \text{D}$ ,  $\text{D} \rightarrow \text{E}$  et  $\text{E} \rightarrow \text{A}$ .

**1.14.4.** Lors de cette synthèse, une analyse du milieu par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) montre qu'un isomère de chaîne du produit attendu est formé en faible quantité. Donner sa formule topologique. Identifier l'étape du cycle expliquant sa formation, représenter le complexe menant à sa formation et qualifier cette étape en terme de sélectivité.

**1.14.5.** L'utilisation du catalyseur au cobalt dans la réaction d'hydroformylation correspond à une catalyse homogène. Quelle est, industriellement, la difficulté principale liée à une catalyse homogène ?

## 2. Étude de complexes du fer

### Tracé d'une partie du diagramme potentiel-pH du fer

Dans cette partie, on utilisera les constantes de formation des deux complexes solubles  $[\text{Fe}(\text{SO}_4)^+]$  et  $[\text{FeSO}_4]$  qui valent respectivement  $\beta_{\text{III}} = 10^{4,0}$  et  $\beta_{\text{II}} = 10^{2,6}$ . On rappelle que le complexe  $[\text{Fe}(\text{SO}_4)^+]$  est formé à partir de l'ion fer (III) tandis que le complexe  $[\text{FeSO}_4]$  dérive de l'ion fer (II).

Il est possible de mesurer expérimentalement les variations du potentiel d'oxydoréduction de certains couples en fonction du pH. On enregistre pour cela la valeur du pH de la solution et la différence de potentiel entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.

On travaille ici à 298 K avec une solution de volume  $V = 1,0 \text{ L}$  obtenue par dissolution de  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de sulfate ferreux solide  $\text{FeSO}_{4(\text{s})}$ ,  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de sulfate ferrique solide  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{s})}$  et 5 mL d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentré. Les deux solides seront considérés entièrement dissociés. L'acide sulfurique est considéré comme un diacide fort.

Un volume  $V_0 = 100 \text{ mL}$  de cette solution est ensuite versé dans un bécher. Trois électrodes (électrode de verre ; électrode de platine ; électrode au calomel saturée) sont alors immergées dans ce bécher.

- 2.1. Préciser le rôle de chaque électrode.
- 2.2. Quelle est la concentration molaire des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la solution initiale avant de considérer les réactions de complexation ?
- 2.3. Montrer qu'à l'état initial, la quasi-totalité des ions fer (III) sont présents sous la forme du complexe  $\text{FeSO}_4^+$  et que plus de 95 % du fer (II) est complexé par les ions sulfate. On donnera la concentration à l'équilibre de toutes les espèces solubles du fer.
- 2.4. Le potentiel mesuré dans la solution initiale est de 0,67 V/ENH. En déduire la valeur du potentiel standard du couple  $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ .

Une solution de soude très concentrée (environ  $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est ajoutée dans le bécher. Après chaque addition de soude, le pH de la solution et son potentiel sont mesurés. La soude étant concentrée, on néglige la dilution dans la question suivante.

L'apparition d'un précipité est observée pour un pH égal à 3,5. L'expérience est poursuivie jusqu'à une valeur de pH environ égale à 7.

- 2.5. Le potentiel mesuré est constant jusqu'à une valeur de pH égale à 3,5 puis il décroît linéairement. La partie décroissante de la courbe est due à l'accumulation d'un précipité d'hydroxyde de fer (III),  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ .  
Quelle est la valeur de la pente ? Calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer (III). On raisonnera avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

## Régulation du pH sanguin

Dans la suite du problème, on s'intéresse à l'hémoglobine, symbolisée par « Hb ». L'hémoglobine est une protéine, dont la principale fonction est le transport du dioxygène dans l'organisme humain et chez les autres vertébrés. L'hémoglobine se trouve essentiellement à l'intérieur des globules rouges du sang.

Dans l'hémoglobine, on trouve, entre autres, l'hème qui est constitué d'un ion fer au degré d'oxydation II, complexé par une porphyrine (voir schéma 1 ci-dessous). L'ion fer est fixé au centre de la porphyrine grâce à l'interaction avec les atomes d'azote. C'est à cet ion que se fixe le dioxygène lors de l'oxygénation du sang.

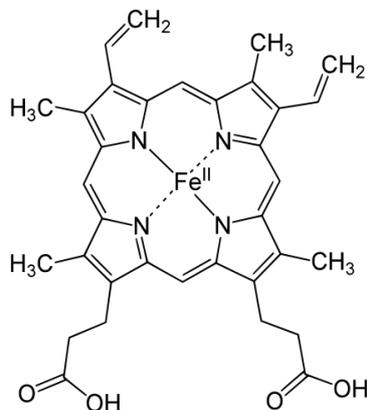


Schéma 1 : structure de l'hème de l'hémoglobine

Dans ce qui suit, on assimile le sang à une solution aqueuse ionique dont le  $pH$ , d'une valeur voisine de 7,4, est quasiment constant et ne peut subir que de très faibles variations. La régulation de ce  $pH$  provient essentiellement du couple  $H_2CO_3/HCO_3^-$  dont les deux espèces sont présentes dans le sang.

**2.6.** Quelle est la valeur du rapport  $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$  dans le sang ?

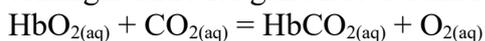
**2.7.** Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Proposer trois méthodes de fabrication d'une solution tampon.

Dans certains cas, après des efforts physiques intenses, des crampes apparaissent. Il se forme alors dans les muscles de l'acide lactique ( $CH_3CHOHCOOH$ ) qui est transféré dans le sang et qui réagit avec les ions hydrogénocarbonate.

**2.8.** Écrire l'équation de la réaction correspondante et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.

**2.9.** Dans le sang, avant l'effort musculaire, les concentrations des différentes espèces sont les suivantes :  $[HCO_3^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[H_2CO_3] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Dans un volume de 100 mL de sang apparaît alors après l'effort  $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  d'acide lactique. Faire le bilan de matière des différentes espèces présentes dans le sang après l'effort et en déduire alors la valeur du  $pH$  local du sang. Conclure.

**2.10.** Afin d'éviter cette variation du  $pH$  sanguin, l'hémoglobine (notée Hb), ainsi que le phénomène de respiration, interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone dissous (on rappelle que le dihydrogénocarbonate correspond à du dioxyde de carbone dissous dans l'eau). Les échanges entre les gaz dissous dans le sang peuvent être modélisés par la réaction d'équation :



Expliquer comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du  $pH$  sanguin.