

DS n°7
SOLUTIONS AQUEUSES – CORRECTION

Correction : Quelques applications de la chimie des complexes des métaux de transition (CCP PC2 2014)

1.1.

Un élément de transition est un élément dont la sous-couche d de valence est partiellement remplie à l'état neutre ou dans un de ses états d'oxydation courant.

1.2.

Co	Z = 27	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁷	9 électrons de valence
Co ²⁺		1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁷	7 électrons de valence
Co ³⁺		1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁶	6 électrons de valence

1.3.

La couleur observée est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.

Le maximum d'absorption de Co(H₂O)₆²⁺ se situe à 540 nm, dans le vert. **Co(H₂O)₆²⁺ est donc rouge.**

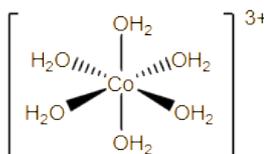
Le maximum d'absorption de CoCl₄²⁻ se situe à 670 nm, dans le orange-rouge. **CoCl₄²⁻ est donc bleu-vert.**

1.4.

Co(H₂O)₆³⁺:

modèle VSEPR AX₆

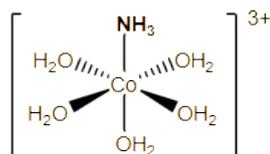
Le complexe a une géométrie octaédrique.



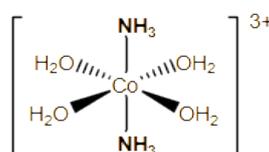
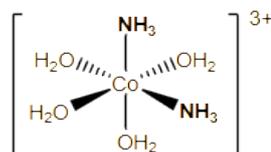
1.5.

Étude des complexes : Co(NH₃)_n(H₂O)_{6-n}³⁺

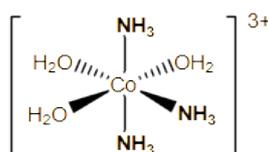
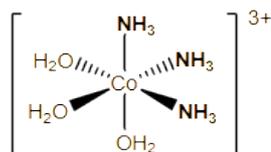
Cas n = 1 : un complexe



Cas n = 2 : deux complexes



Cas n = 3 : deux complexes

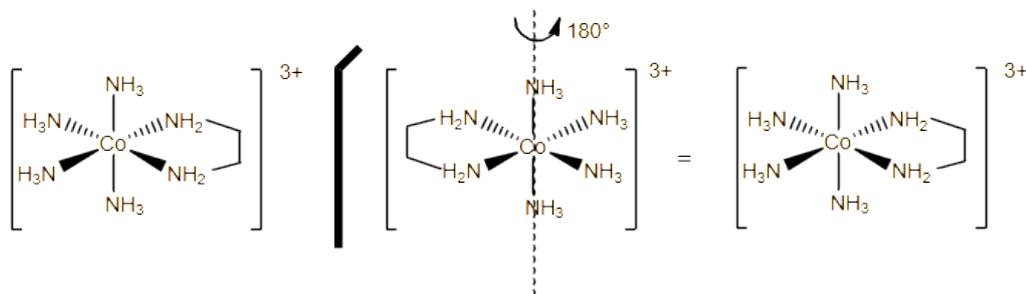


1.6.1.

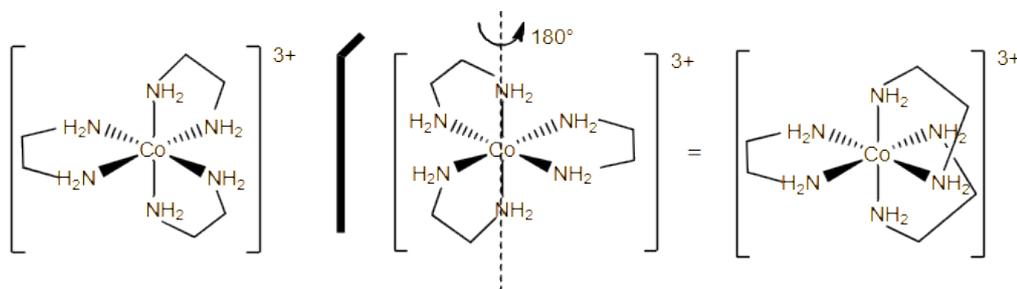
L'éthylènediamine est un ligand **bidente** (deux sites de complexation avec les deux azotes) tandis que l'ammoniac est un ligand **monodente**.

1.6.2.

Le complexe $\text{Co}(\text{en})(\text{NH}_3)_4^{2+}$ est achiral car superposable à son image dans un miroir plan :

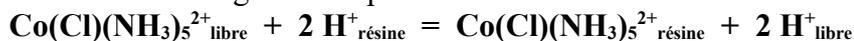


Le complexe $\text{Co}(\text{en})_3^{2+}$ est chiral car non superposable à son image dans un miroir plan. Il possède donc deux énantiomères :



1.7.

Réaction d'échange du complexe avec les ions H^+ sur la résine :



1.8.

Réaction de dosage : $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

À l'équivalence : $n(\text{H}^+)_{\text{dosé}}/1 = n(\text{OH}^-)_{\text{versé}}/1 = [\text{HO}^-] \times V_{\text{eq}} = 0,0200 \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Un quart de la solution a été dosé, donc dans 100 mL de solution, il y a donc :

$$n(\text{H}^+)_{\text{libre}} = 4 \times 2,00 \cdot 10^{-4} = 8,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Lors de la réaction d'échange entre le complexe et H^+ sur la résine :

$$n(\text{H}^+)_{\text{libre}}/2 = n(\text{complexe})_{\text{libre}}/1$$

Donc dans la solution, il y a initialement $4,00 \cdot 10^{-4}$ mol d'ions $\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5^{2+}$.

1.9.

La masse molaire du complexe vaut :

$$M = m/n = 0,10 / 4,0 \cdot 10^{-4}$$

$$M = 250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ce qui est en accord avec la masse molaire attendue : $M = 59 + 3 \times 35,5 + 5 \times 17 = 250,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.10.1.

Partant d'un état d'équilibre : $Q = K^\circ$.

Pour déplacer l'équilibre dans le sens direct on souhaite $Q < K^\circ$ donc il faut augmenter K° .

La loi de Van't Hoff donne : $d \ln K^\circ / dT = \Delta_r H^\circ / (RT^2)$; on a $d \ln K^\circ > 0$ et $\Delta_r H^\circ < 0$.

Cela implique $dT < 0$.

D'un point de vue thermodynamique il faut diminuer T .

L'industriel fixe une température élevée pour des raisons cinétique afin d'augmenter la vitesse de réaction.

1.10.2.

On étudie l'équilibre : $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{g})$

Partant d'un état d'équilibre : $Q = K^\circ$.

$$Q = \frac{P(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) \cdot P^{\circ 2}}{P(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) \cdot P(\text{CO}) \cdot P(\text{H}_2)}$$

Influence d'une augmentation de pression

$$P_i = x_i \times P = n_i / n_{\text{gaz}} \times P$$

$$Q = \frac{n(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) \cdot (n_{\text{gaz}})^2}{n(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) \cdot n(\text{CO}) \cdot n(\text{H}_2)} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^2$$

À T et n_i fixés, si P augmente alors Q diminue.

$Q < K^\circ$ donc **le système évolue dans le sens direct.**

Influence d'une augmentation de la quantité d'alcène à T et V constants

$$Q = \frac{P(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) \cdot P^{\circ 2}}{P(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) \cdot P(\text{CO}) \cdot P(\text{H}_2)}$$

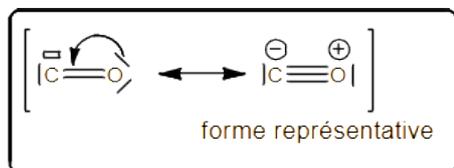
$$P_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T$$

$$Q = \frac{n(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})}{n(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) \cdot n(\text{CO}) \cdot n(\text{H}_2)} \cdot \left(\frac{P^\circ V}{RT} \right)^2$$

À V et T fixés, si $n(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)$ augmente alors Q diminue.

$Q < K^\circ$ donc **le système évolue dans le sens direct.**

1.11.



La forme mésomère la plus représentative est celle pour laquelle **les deux atomes respectent la règle de l'octet.**

1.12.



$$\text{EI} \quad \quad \quad 240 \quad \quad \quad 70 \quad \quad \quad 70 \quad \quad \quad 0$$

$$\text{EF} \quad \quad \quad 200 \quad \quad \quad 30 \quad \quad \quad 30 \quad \quad \quad 40 \quad \quad \quad n_{\text{gaz}} = 300 \text{ mol}$$

$$Q = \frac{n(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}) \cdot (n_{\text{gaz}})^2}{n(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2) \cdot n(\text{CO}) \cdot n(\text{H}_2)} \cdot \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2$$

à l'équilibre :

$$K^\circ = Q_{\text{EF}} = \frac{40 \times 300^2}{200 \times 30^2} \left(\frac{1}{30}\right)^2 = \frac{4 \times 9 \times 10^5}{2 \times 9 \times 9 \times 10^6} = \frac{4}{18 \times 10} \approx \frac{4}{200}$$

$$K^\circ = 2 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K^\circ) = -8 \times 500 \times (-4)$$

$$\Delta_r G^\circ = 16,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1.13.1.

L'approximation d'Ellingham consiste à considérer l'enthalpie standard et l'entropie standard de réaction comme indépendantes de la température.

1.13.2.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r S^\circ = 1/T \cdot (\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ)$$

$$\Delta_r S^\circ = 1/500 \times (-134 \cdot 10^3 - 16 \cdot 10^3) = -150 \cdot 10^3 / 500$$

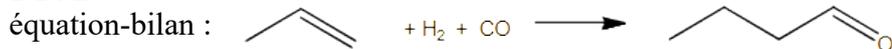
$$\Delta_r S^\circ = -300 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On trouve $\Delta_r S^\circ < 0$, ce qui est cohérent avec la diminution du nombre d'espèces gazeuses (3 à 1) et donc du désordre du système lors de la transformation.

1.14.1.

Le catalyseur est $\text{HCo}(\text{CO})_3$, le précurseur du catalyseur est $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

1.14.2.



1.14.3.

A → B : association du ligand propène

B → C : insertion 1,2

C → D : insertion 1,1 et association du ligand CO

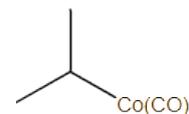
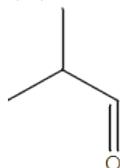
D → E : addition oxydante

E → A : élimination réductrice

1.14.4.

Lors de l'étape **B** → **C** d'insertion 1,2, il est possible d'obtenir un autre complexe :

Il va au final donner l'aldéhyde :



L'étape **B** → **C** est régiosélective.

1.14.5.

En catalyse homogène, il est difficile de récupérer le catalyseur qui est soluble dans le milieu réactionnel.

2.1.

L'électrode de verre est l'électrode indicatrice du pH de la solution.

L'électrode de platine est l'électrode indicatrice du potentiel de la solution.

L'électrode au calomel saturé est l'électrode de référence.

2.2.

Les ions sulfate proviennent de FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et de l'acide sulfurique H_2SO_4 considéré comme un acide fort.

le sulfate ferreux donne $\text{FeSO}_{4(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
soit $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol de SO_4^{2-}

le sulfate ferrique donne $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(s)} \rightarrow 2 \text{Fe}^{3+} + 3 \text{SO}_4^{2-}$
soit $3,0 \cdot 10^{-2}$ mol de SO_4^{2-}

l'acide sulfurique donne $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
soit $5 \times d / M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5 \times 1,8 / 100 = 9,0 \cdot 10^{-2}$ mol de SO_4^{2-}

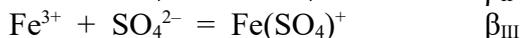
le tout dans 1 L

ainsi $[\text{SO}_4^{2-}] = (1,0 \cdot 10^{-2} + 3,0 \cdot 10^{-2} + 9,0 \cdot 10^{-2}) / 1$

$[\text{SO}_4^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2.3.

il se produit :



β_{II} et $\beta_{\text{III}} > 10^2$, on considère les deux réactions quantitatives.

Initialement $[\text{Fe}^{2+}] = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (cf 2.2.).

Fe^{2+} et Fe^{3+} sont les réactifs limitants donc $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = 0,13 - 0,01 - 0,02 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

De plus $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = \varepsilon$ et $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = \varepsilon'$.

$[\text{FeSO}_4]_{\text{eq}} = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{Fe}(\text{SO}_4)^+]_{\text{eq}} = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Calcul de $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}$

$$\beta_{\text{III}} = \frac{[\text{Fe}(\text{SO}_4)^+]_{\text{eq}}}{([\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}})}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 0,02 / (10^4 \times 0,1) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} / [\text{Fe}(\text{SO}_4)^+] = 2,0 \cdot 10^{-5} / 0,020$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} / [\text{Fe}(\text{SO}_4)^+] = 10^{-3}$$

Le fer (III) est donc quasi-totalement sous forme de complexe (> 99,9 %).

Calcul de $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}$

$$\beta_{\text{II}} = [\text{FeSO}_4]_{\text{eq}} / ([\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{eq}})$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = 0,01 / (10^{2,6} \times 0,1) = 0,01 / (10^2 \times 4 \times 0,1) = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

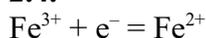
$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} / [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} = 2,5 \cdot 10^{-4} / 0,010$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} / [\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} = \mathbf{0,025 (2,5 \%)}$$

Il reste 2,5 % du Fe^{2+} initial.

Plus de 95 % du fer (II) est donc complexé.

2.4.



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

$$E^\circ = 0,67 - 0,06 \cdot \log(2,0 \cdot 10^{-5} / 2,5 \cdot 10^{-4}) = 0,67 - 0,06 \cdot \log(0,08)$$

$$E^\circ \approx 0,67 - 0,06 \cdot \log(0,1) = 0,67 + 0,06$$

$$\mathbf{E^\circ = +0,73 \text{ V}}$$

2.5.

La partie décroissante de la courbe correspond au couple $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})} / \text{Fe}^{2+}$:

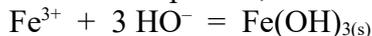


$$E = E^\circ(\text{Fe}(\text{OH})_3 / \text{Fe}^{2+}) + 0,06/1 \log([\text{H}^+]^3 / [\text{Fe}^{2+}])$$

$$E = A - 0,18 \cdot \text{pH}$$

La pente de la droite vaut donc – 0,18 V par unité de pH

La frontière $\text{pH} = 3,5$ délimite le domaine d'existence du précipité $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ formé selon :



À $\text{pH} = 3,5$ à l'apparition du précipité on a :

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]_0 = 2,0 \cdot 10^{-5} = 10^{-5,3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ (on peut négliger la dilution)}$$

$$[\text{HO}^-] = 10^{-(14-3,5)} = 10^{-10,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3 = 10^{-5,3} \times (10^{-10,5})^3$$

$$\mathbf{K_s = 10^{-36,8}}$$

2.6.



à l'équilibre : $K_{a1} = Q = [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$

$$[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{a1} / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,1} / 10^{-7,4} = 10^{1,3}$$

$$\mathbf{[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 20}$$

2.7.

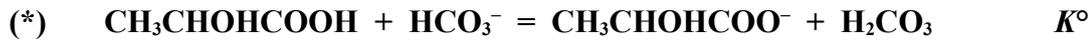
Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu suite à l'ajout modérée d'un acide, d'une base ou par dilution.

Pour fabriquer une solution tampon, on peut :

- mélanger un acide faible et sa base conjuguée (ici H_2CO_3 et HCO_3^-)
- additionner une solution de soude (Na^+ ; OH^-) à un acide faible en excès (ici H_2CO_3) pour former la base conjuguée.
- additionner une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+ ; Cl^-) à une base faible en excès (ici HCO_3^-) pour former l'acide conjugué.

2.8.

réaction :



$$(*) = (2) - (1)$$

$$K^\circ = K_{a2}/K_{a1} = 10^{-3,9} / 10^{-6,1}$$

$$K^\circ = 10^{+2,2}$$

2.9.

$$[\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}] = 3,0 \cdot 10^{-4} / 0,1 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(mol·L ⁻¹)	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	$+$	HCO_3^-	$=$	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$	$+$	H_2CO_3
EI	$3,0 \cdot 10^{-3}$		$2,7 \cdot 10^{-2}$		0		$1,4 \cdot 10^{-3}$
EF	$3,0 \cdot 10^{-3} - x$		$2,7 \cdot 10^{-2} - x$		x		$1,4 \cdot 10^{-3} + x$

Supposons la réaction quantitative soit : $x = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On a alors à l'état final :

$$[\text{HCO}_3^-] = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-] = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}] = \varepsilon.$$

$$K^\circ = Q \text{ donne } 10^{2,2} = 1,6 \cdot 10^2 = (4,4 \cdot 10^{-3} \times 3,0 \cdot 10^{-3}) / (\varepsilon \times 2,4 \cdot 10^{-2})$$

$$\varepsilon = (4,4 \cdot 10^{-3} \times 3,0 \cdot 10^{-3}) / (2,4 \cdot 10^{-2} \times 1,6 \cdot 10^2) \approx 4 \cdot 10^{-6}$$

On a bien $\varepsilon < 3,0 \cdot 10^{-3} / 10 = 3,0 \cdot 10^{-4}$, l'hypothèse d'une réaction quantitative est validée.

$$[\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}] = \varepsilon \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le pH est assuré par le couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log([\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3])$$

$$\text{pH} = 6,1 + \log(2,4 \cdot 10^{-2}/4,4 \cdot 10^{-3}) \approx 6,1 + \log(5)$$

$$\text{pH} = 6,8$$

Le pH du sang diminue assez fortement (-0,6 unité). Le couple $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ ne joue pas suffisamment le rôle de tampon.

2.10.

La respiration élimine une partie du CO_2 donc de H_2CO_3 .

Le rapport ($[\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$) augmente, le pH étant fixé par $\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log([\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3])$, il réaugmente.

La respiration permet ainsi au pH de ne pas diminuer malgré la production d'acide lactique.