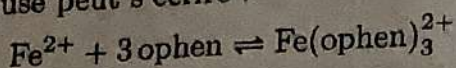


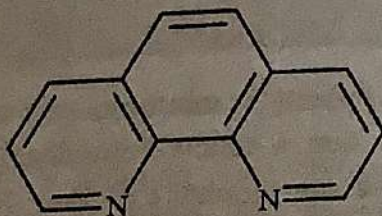
Exercice 9.4 : Ligand à propriétés basiques **

La (1,10)-phénantroline ou orthophénantroline donne avec les ions Fe^{2+} un complexe très stable d'une couleur rouge très intense, qui est utilisé comme indicateur d'oxydo-réduction. L'équation de la réaction de formation du complexe en solution aqueuse peut s'écrire :



On prendra $\log \beta_3 = 21,3$.

Le symbole ophen représente la molécule d'orthophénantroline, de formule semi-développée :



1. Nommer le complexe formé.
2. L'orthophénantroline est un ligand bidenté. Justifier.
3. Préciser les domaines de prédominance dans le diagramme $p(\text{ophen}) = -\log [\text{ophen}]$.

On dissout $4,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'orthophénantroline dans 1,0 L d'une solution aqueuse d'ions Fe^{2+} de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

4. Déterminer la composition de la solution alors obtenue. Calculer notamment la concentration des ions Fe^{2+} .

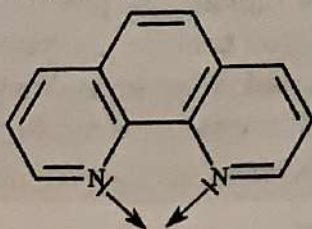
L'orthophénantroline est un ligand basique. Le pK_a de couple $\text{ophenH}^+/\text{ophen}$ est égal à 5,0.

5. Expliquer l'origine des propriétés basiques de l'orthophénantroline.
 6. Pourquoi un milieu acide favorise-t-il la dissociation du complexe ?
- À 1 L de solution contenant 1 mmol de complexe $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$, on ajoute sans dilution 3 mmol de H_3O^+ (obtenu par ajout d'un acide non complexant comme l'acide nitrique).
7. Déterminer la composition de la solution à l'équilibre ainsi que le pH.

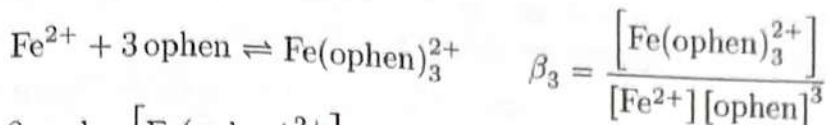


1. Le complexe est l'ion tri(orthophénantroline)fer (II).

2. L'orthophénantroline possède deux doublets non liants donc peut se lier grâce à ces deux sites sur un métal ou ion métallique :



3. Écrivons la réaction de formation du complexe :

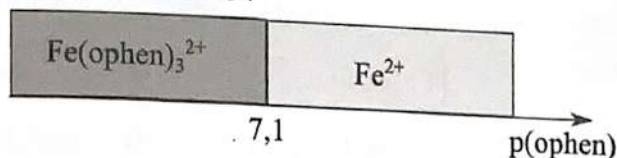


donc $\log \beta_3 = \log [\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}] - \log [\text{Fe}^{2+}] - 3 \log [\text{ophen}]$.

Dans le diagramme $p(\text{ophen})$, on cherche les domaines de prédominance de Fe^{2+} et de $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$. On est dans le domaine de prédominance de Fe^{2+} lorsque $[\text{Fe}^{2+}] > [\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]$.

Lorsque c'est le cas $\log \beta_3 < -3 \log [\text{ophen}]$ donc $p(\text{ophen}) > \frac{1}{3} \log \beta_3 = 7,1$. De la même façon, on montre que le complexe prédomine devant les ions Fe^{2+} lorsque $p(\text{ophen}) < 7,1$.

Le diagramme est ainsi le suivant :



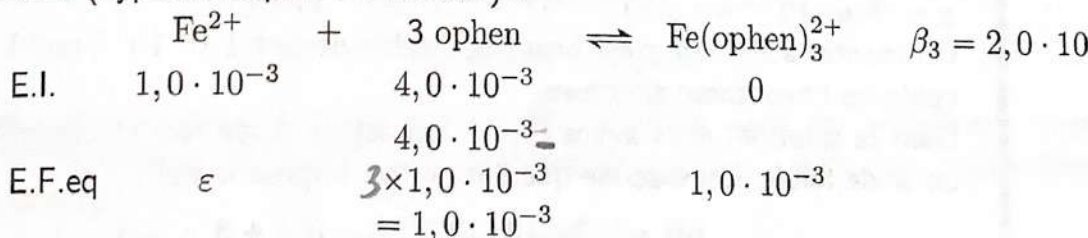
4. Précisons les espèces introduites ainsi que leur concentration initiale :

$$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{ophen}]_0 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque : $p(\text{ophen}) = -\log(4 \cdot 10^{-3}) = 2,4$: on se situe dans le domaine de prédominance du complexe. La réaction qui a lieu est la formation de ce complexe.

Entre ces espèces, il n'y a qu'une seule réaction, qui est donc la réaction prépondérante. Faisons un tableau d'avancement sur la réaction, supposée totale (hypothèse que l'on vérifiera) :



La solution finale, solution à l'équilibre, contient :

$$[\text{ophen}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$p(\text{ophen}) = 3$, ces concentrations sont cohérentes avec le fait que l'on se trouve dans le domaine de prédominance du complexe.

Nous utilisons la constante d'équilibre pour calculer $[\text{Fe}^{2+}]$: $\beta_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{ophen}]^3}$ donc

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]}{\beta_3 [\text{ophen}]^3} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{10^{21,3} (1,0 \cdot 10^{-3})^3} = 5,0 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette concentration est bien négligeable devant les deux autres, l'hypothèse est vérifiée. Les concentrations à l'équilibre sont :

$$[\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}] = [\text{ophen}] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-16} \text{ mol.L}^{-1}$$

5. L'orthophénantroline est une base puisqu'elle peut capter des protons grâce aux doublets non liants des atomes d'azote.

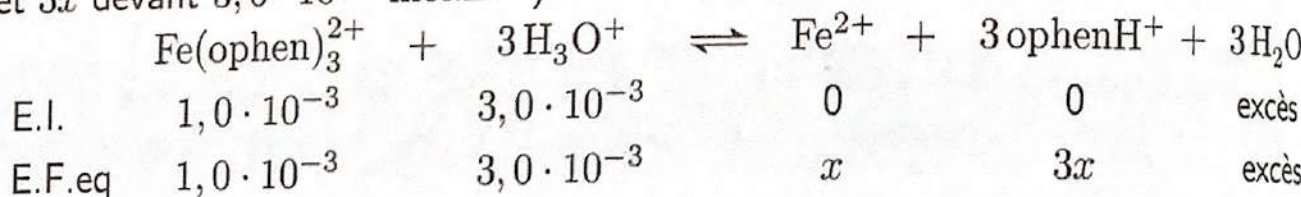
6. En milieu acide, le ligand ophen réagit pour donner son acide conjugué et l'équilibre de dissociation du complexe est ainsi déplacé dans le sens de disparition du complexe.

7. Précisons les espèces introduites ainsi que leur concentration initiale :

$$[\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction prépondérante est la réaction entre le complexe et les ions H_3O^+ . Compte-tenu de la valeur de la constante d'équilibre $K = \frac{1}{\beta_3 K_a^3} = 5,0 \cdot 10^{-7}$, on suppose la réaction très peu déplacée (on néglige x devant $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $3x$ devant $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) :



Calculons x :
$$K = \frac{x \times (3x)^3}{1,0 \cdot 10^{-3} \times (3,0 \cdot 10^{-3})^3} = \frac{x^4}{1,0 \cdot 10^{-12}} \text{ donc}$$

$$x = (5,0 \cdot 10^{-7} \times 1,0 \cdot 10^{-12})^{\frac{1}{4}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On montre alors que x est bien négligeable devant $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, ce qui confirme l'hypothèse effectuée.

Dans la solution, nous avons H_3O^+ qui est un acide fort et ophenH^+ qui est un acide faible. On suppose que l'acide fort impose le pH :

$$\text{pH} = -\log(3 \cdot 10^{-3}) = -0,5 + 3 = 2,5$$

On vérifie que la seconde acidité ne joue pas : $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ et que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable : $\text{pH} < 6,5$.