

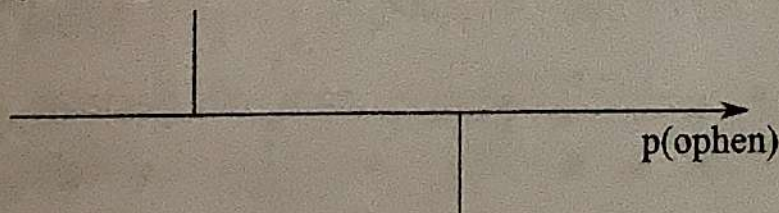
Exercice 9.3 : Domaines de prédominance pour des complexes du fer (Agro-Véto)**

Les ions Fe^{2+} forment des complexes avec le ligand orthophénantroline (noté ophen). On donne ci-dessous les constantes globales de formation :

	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
ophen	5,9	11,1	21,3

On note K_{f_i} les constantes successives de formation.

1. Calculer les valeurs numériques de $\log K_{f_1}$, $\log K_{f_2}$, $\log K_{f_3}$.
2. Compléter le diagramme suivant en plaçant les couples $\text{Fe}(\text{ophen})_2^{2+} / \text{Fe}(\text{ophen})^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+} / \text{Fe}(\text{ophen})_2^{2+}$ et en précisant les valeurs de $p(\text{ophen}) = -\log [\text{ophen}]$ aux frontières.



Montrer qu'alors l'espèce $\text{Fe}(\text{ophen})_2^{2+}$ est instable. Quel couple faut-il alors envisager ?

3. En reproduisant la démarche précédente, montrer que $\text{Fe}(\text{ophen})^{2+}$ est instable. Tracer le diagramme de prédominance réel, faisant intervenir les espèces stables.
4. Que se passe-t-il quand on ajoute peu à peu une solution d'orthophénantroline dans une solution d'ions fer (II) ?

Application au cas de l'hémoglobine.

L'hémoglobine (notée Hb lorsqu'elle n'est liée à aucune molécule de dioxygène) possédant quatre sous-unités globine, peut fixer quatre molécules de dioxygène et former ainsi quatre complexes $\text{Hb}(\text{O}_2)$, $\text{Hb}(\text{O}_2)_2$, $\text{Hb}(\text{O}_2)_3$ et $\text{Hb}(\text{O}_2)_4$. Grâce à un phénomène lié à la déformation de l'hémoglobine lors de sa complexation par O_2 , plus le nombre de molécules de dioxygène O_2 complexées à

l'hémoglobine Hb augmente, plus les constantes successives de formation K_f augmentent.

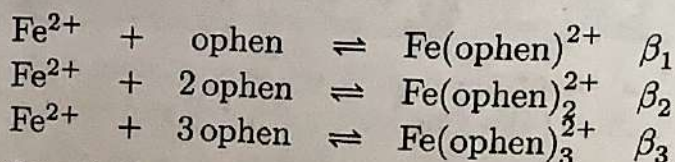
5. Prévoir quel est le complexe principalement formé par réaction entre l'hémoglobine et le dioxygène dans les poumons.

6. Le monoxyde de carbone CO peut prendre la place du dioxygène dans le complexe. Montrer que les données du tableau suivant permettent de mettre en évidence la toxicité du monoxyde de carbone.

Ligand	$\Delta_r G^\circ$ de fixation du ligand (kJ.mol^{-1})
O_2	-26,7
CO	-40,1



1. Écrivons tout d'abord les réactions associées aux constantes globales de formation :



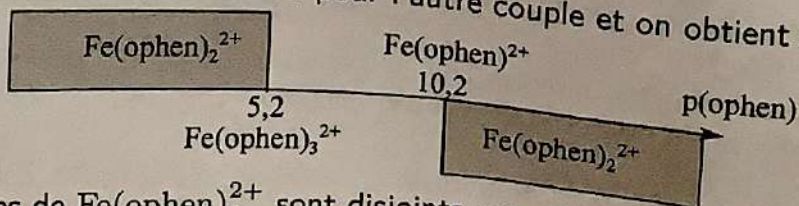
Écrivons les réactions de formation successives des complexes :

$\text{Fe}^{2+} + \text{o phen} \rightleftharpoons \text{Fe(o phen)}^{2+}$	$K_{f_1} = \beta_1$	$\log K_{f_1} = 5,9$
$\text{Fe(o phen)}^{2+} + \text{o phen} \rightleftharpoons \text{Fe(o phen)}_2^{2+}$	$K_{f_2} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$	$\log K_{f_2} = 11,1 - 5,9 = 5,2$
$\text{Fe(o phen)}_2^{2+} + \text{o phen} \rightleftharpoons \text{Fe(o phen)}_3^{2+}$	$K_{f_3} = \frac{\beta_3}{\beta_2}$	$\log K_{f_3} = 21,3 - 11,1 = 10,2$

2. Pour le couple $\text{Fe(o phen)}_2^{2+} / \text{Fe(o phen)}^{2+}$, le domaine de prédominance de Fe(o phen)_2^{2+} est tel que $[\text{Fe(o phen)}_2^{2+}] > [\text{Fe(o phen)}^{2+}]$.

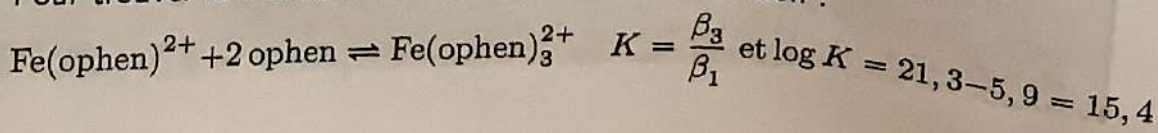
Or, $K_{f_2} = \frac{[\text{Fe(o phen)}_2^{2+}]}{[\text{Fe(o phen)}^{2+}][\text{o phen}]}$ donc le domaine de prédominance de Fe(o phen)_2^{2+} est tel que $K_{f_2} > \frac{1}{[\text{o phen}]}$ ou $\log K_{f_2} > p(\text{o phen})$, soit $p(\text{o phen}) < 5,2$.

On procède de la même manière pour l'autre couple et on obtient alors :



Les domaines de Fe(o phen)_2^{2+} sont disjoints, ce qui rend cette espèce instable. Il faut alors raisonner avec le couple $\text{Fe(o phen)}_3^{2+} / \text{Fe(o phen)}^{2+}$.

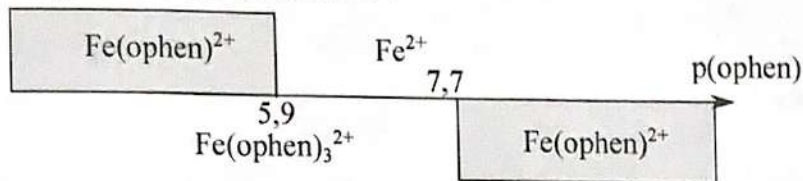
3. Il nous reste les couples $\text{Fe(o phen)}^{2+} / \text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe(o phen)}_3^{2+} / \text{Fe(o phen)}^{2+}$. Pour le premier couple, la valeur de $p(\text{o phen})$ à la frontière est égale à 5,9 par analogie avec ce qu'on a fait précédemment. Pour trouver la frontière du second, écrivons la réaction :



Le domaine de prédominance de $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$ est tel que $[\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}] > [\text{Fe}(\text{ophen})^{2+}]$.

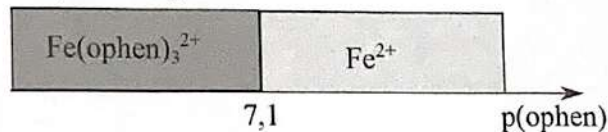
Or, $K = \frac{[\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}]}{[\text{Fe}(\text{ophen})^{2+}][\text{ophen}]^2}$ donc le domaine de prédominance de $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$ est tel que $K > \frac{1}{[\text{ophen}]^2}$ ou $\log K > 2p(\text{ophen})$, soit $p(\text{ophen}) < \frac{15,4}{2} = 7,7$.

Le nouveau diagramme est le suivant :



Les domaines de $\text{Fe}(\text{ophen})^{2+}$ sont disjoints : cette espèce est instable.

Il ne faut considérer que le couple $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}/\text{Fe}^{2+}$. La frontière entre ces deux espèces est telle que $p(\text{ophen}) = \frac{\beta_3}{3} = 7,1$ (on refait le même raisonnement qu'en début de question) :



4. D'après la question précédente, quand on verse un peu d'orthophénantroline à une solution de fer (II), il se forme le seul complexe stable : $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$.

5. Si on refait le raisonnement pour l'hémoglobine, comme les constantes successives augmentent quand i varie de 1 à 4, on va se retrouver dans la situation précédente : les complexes intermédiaires sont instables et seul le complexe $\text{Hb}(\text{O}_2)_4$ est stable.

6. Le tableau donne l'enthalpie libre standard de réaction de fixation d'un ligand, que l'on peut associer à une constante d'équilibre par la relation :

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

Ainsi, plus $\Delta_r G^\circ$ est faible, plus la constante d'équilibre est élevée.

Pour le monoxyde de carbone, $\Delta_r G^\circ$ est plus faible et ainsi il est plus aisé de fixer le monoxyde de carbone sur l'hémoglobine que l'oxygène. CO prend ainsi la place de O_2 , ce qui le rend toxique.

Remarque : Le monoxyde de carbone est produit lors de combustion incomplète (dans une chaudière mal réglée ou dans la zone éclairante de la flamme d'une bougie par exemple). La dangerosité de CO provient du fait que c'est un gaz incolore et inodore. L'intoxication peut être très rapide. Les premiers symptômes sont souvent des maux de tête, des nausées, une fatigue brutale, des vertiges... pour évoluer vers une perte de conscience, des convulsions... selon le temps d'exposition. Dans ce cas, il faut immédiatement oxygéner le patient à haute concentration voire le placer dans un caisson hyperbare.