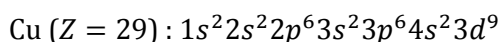


## Corrigé exercice 9

### COMPLEXATION DES IONS CUIVRE (II) $\text{Cu}^{2+}$ PAR LES IONS THIOCYANATE $\text{SCN}^-$

#### Les complexes

1) On écrit la configuration électronique d'un atome de cuivre isolé en appliquant la règle de Klechkowski :



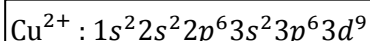
Remarque : le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski et sa configuration se termine en réalité par  $4s^1 3d^{10}$ .

La position du cuivre dans le tableau périodique se déduit de la configuration électronique :

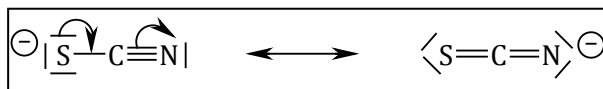
- le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration est  $n_{max} = 4$  : le cuivre est dans la 4<sup>ème</sup> période ;
- la configuration électronique se termine en  $4s^2 3d^9$  selon Klechkowski : le cuivre est donc dans la 9<sup>ème</sup> colonne du bloc  $p$ , celui-ci étant précédé des deux colonnes du bloc  $s$  : le cuivre est dans la colonne n°11.

Cuivre : 4<sup>ème</sup> période, 11<sup>ème</sup> colonne

La règle de Klechkowski n'est pas valable pour les cations : pour obtenir la configuration électronique du cation  $\text{Cu}^{2+}$ , on retire les deux électrons les plus externes du cuivre neutre (d'abord les électrons  $4s$ , puis  $3d...$ ) :



2) Ion thiocyanate :



Le soufre et l'azote sont d'électronégativités voisines. Les deux formules mésomères sont donc de représentativités proches. L'ion  $\text{SCN}^-$  réel étant l'hybride de résonance entre ces deux formes, on en déduit que la charge négative est à peu près équitablement répartie entre les atomes de soufre et d'azote.

L'ion  $\text{SCN}^-$  peut donc se lier à un atome lacunaire à partir d'un doublet non liant porté **par S ou bien par N**, c'est pourquoi on qualifie ce ligand d'**ambidenté**.

En revanche, ce ligand **n'est pas bidenté**, car il **ne peut pas** se lier **simultanément** par S et par N, puisque l'ion est **linéaire** (type VSEPR  $\text{AX}_2$  autour du carbone central).

3) L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  ne peut prédominer que pour les concentrations en ligands les plus faibles, c'est-à-dire pour les valeurs élevées de  $p\text{SCN}$ . La courbe 1 représente donc le pourcentage du cuivre non complexé, puis de proche en proche, quand  $p\text{SCN}$  diminue, la concentration des complexes augmente tour à tour :

Courbe 1 :  $\%[\text{Cu}^{2+}]$   
Courbe 2 :  $\%[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$   
Courbe 3 :  $\%[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$   
Courbe 4 :  $\%[\text{Cu}(\text{SCN})_3]^-$   
Courbe 5 :  $\%[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$

Remarque : L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  possède 9 électrons de valence ( $3d^9$ ). Chaque ligand fait un « don » partiel d'un doublet (liaison coordinative). Ainsi, on décompte  $9 + 2 \times 4 = 17$  électrons pour le complexe  $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$ . C'est ce complexe qui se rapproche le plus des 18 électrons caractéristiques d'un gaz noble (en comptant les électrons  $d$ ).

4) On écrit la définition d'une constante de formation successive :

$$K_{fi} = \frac{[\text{Cu}(\text{SCN})_i]^{2-i}}{[\text{Cu}(\text{SCN})_{i-1}]^{3-i}[\text{SCN}^-]}$$

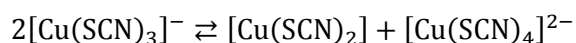
Ainsi, à l'intersection des courbes  $i + 1$  et  $i$ , on a  $[\text{Cu}(\text{SCN})_i]^{2-i} = [\text{Cu}(\text{SCN})_{i-1}]^{3-i}$ , on trouve donc :

$$K_{fi} = \frac{1}{[\text{SCN}^-]_{\text{inter}}} \Rightarrow \text{pSCN}_{\text{inter}} = + \log K_{fi}$$

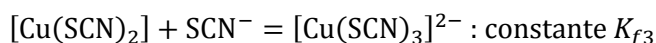
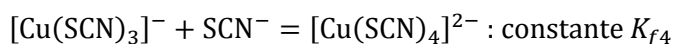
On lit donc  $\log K_{fi}$  aux différentes intersections des courbes :

$K_{f1} = 10^{1,59} = 39$
$K_{f2} = 10^{0,96} = 9$
$K_{f3} = 10^{-0,04} = 0,9$
$K_{f4} = 10^{0,39} = 2,5$

5) On constate que la courbe 4 représentant  $\%[\text{Cu}(\text{SCN})_3]^-$  est toujours située en-dessous d'au moins une autre courbe, ce qui signifie que ce complexe n'est jamais prédominant sur tous les autres complexes à la fois. Si on l'introduit en solution, il ne peut donc rester majoritaire et doit se dismuter, par exemple, dans le cas où les courbes 3 et 5 sont largement au-dessus des autres, selon :



Constante d'équilibre : On constate que l'équation précédente est la **différence** des deux réactions de formation successives suivantes :



D'après la relation de combinaison linéaire d'équations de réactions, on trouve :

$$K = \frac{K_{f4}}{K_{f3}} = 2,8 > 1$$

### Complexation en défaut de ligand

6) La masse molaire du sulfate de cuivre pentahydraté est  $M = 249,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Lorsqu'une mole de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  se dissout, une mole d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  est libérée, donc :

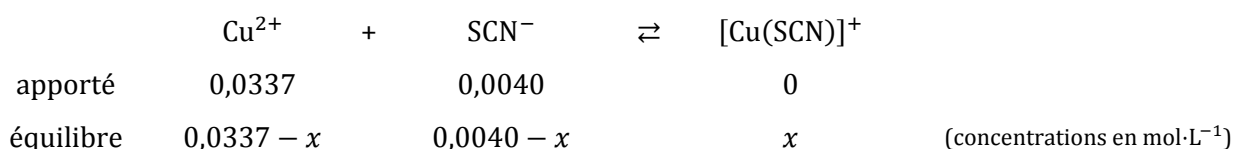
$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{m}{MV} = 0,0337 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Une mole de KSCN libère une mole d'ions  $\text{K}^+$  et d'ions  $\text{SCN}^-$  en se dissolvant, on a donc simplement :

$$C_{\text{SCN}^-} = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{V} = 0,0040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On constate que l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est en large excès. La concentration apportée en ligand représente environ 10% de la concentration apportée en  $\text{Cu}^{2+}$ , si bien que si  $\text{Cu}^{2+}$  venait à se complexer totalement, il en resterait au moins 90%. La courbe 1 ne peut donc être qu'au-delà de 90% à l'équilibre, c'est-à-dire qu'on est sûr d'avoir  $\text{pSCN} > 2,7$ . On voit bien sur les courbes fournies que seul le complexe  $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$  n'est pas négligeable dans cette zone.

7) La réaction de complexation à prendre en compte est donc celle qui forme  $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$  :



On écrit la loi de l'équilibre chimique :

$$K_{f1} = 39 = \frac{x}{(0,0337 - x)(0,0040 - x)}$$

On développe et on résout l'équation du deuxième degré qui en découle, pour trouver :

$$x = [\text{Cu}(\text{SCN})]^+ = 0,0022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le cuivre se répartit essentiellement en  $\text{Cu}^{2+}$  libres et en complexe  $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$ , donc :

$$\begin{aligned} \%[\text{Cu}^{2+}] &= \frac{0,0337 - x}{0,0337} \times 100 = 93\% \\ \%[\text{Cu}(\text{SCN})]^+ &= \frac{x}{0,0337} \times 100 = 7\% \end{aligned}$$

On a également  $[\text{SCN}^-] = 0,0040 - x = 0,0018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  à l'équilibre, soit  $\text{pSCN} = 2,74$ .

On retrouve bien les pourcentages de répartition que l'on a calculés, en se plaçant à l'abscisse  $\text{pSCN} = 2,74$ .

8) Les résultats précédents ne sont valides que si les concentrations des autres complexes sont négligeables. On les calcule à partir des concentrations précédentes déjà connues et des constantes successives :

$$\begin{aligned} [\text{Cu}(\text{SCN})_2] &= K_{f2} \times [\text{Cu}(\text{SCN})]^+ \times [\text{SCN}^-] = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Cu}(\text{SCN})_3]^- &= K_{f3} \times [\text{Cu}(\text{SCN})_2] \times [\text{SCN}^-] = 5,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-} &= K_{f4} \times [\text{Cu}(\text{SCN})_3]^- \times [\text{SCN}^-] = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Ces concentrations sont bien négligeables devant celles des espèces  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$  et  $\text{SCN}^-$  : on avait bien raison de ne pas tenir compte des réactions formant les complexes d'indices de coordination  $i = 2, 3$  et  $4$ .