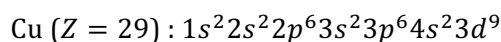


Corrigé exercice 12

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

Les complexes

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



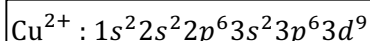
Remarque : le cuivre est une exception à la règle de Klechkowski et sa configuration se termine en réalité par $4s^1 3d^{10}$.

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

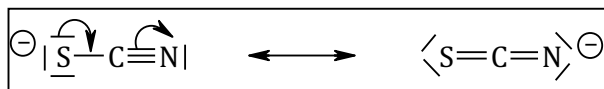
- le nombre quantique principal le plus élevé de la configuration est $n_{max} = 4$: le cuivre est dans la 4^{ème} période ;
- la configuration électronique se termine en $4s^2 3d^9$ selon Klechkowski : le cuivre est donc dans la 9^{ème} colonne du bloc p , celui-ci étant précédé des deux colonnes du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

Cuivre : 4^{ème} période, 11^{ème} colonne

La règle de Klechkowski n'est pas valable pour les cations : pour obtenir la configuration électronique du cation 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 SCN^- réel étant l'hybride de ces deux formules, on en déduit que la charge négative est à peu près équitablement répartie entre les atomes de soufre et d'azote.

L'ion 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 AX_2 autour du carbone central).

3) L'ion Cu^{2+} , qui est l'accepteur des ligands, 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 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 :

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

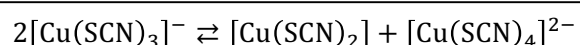
Ainsi, à l'intersection des courbes $i + 1$ et i , on a $[\text{Cu}(\text{SCN})_i]^{2-i} = [\text{Cu}(\text{SCN})_{i-1}]^{3-i}$, on trouve donc :

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

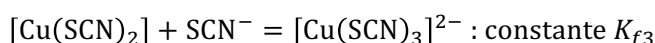
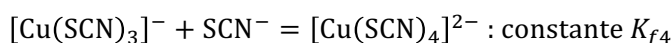
On lit donc $\log K_{fi}$ aux différentes intersections des courbes :

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

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 Cu^{2+} est libérée, donc :

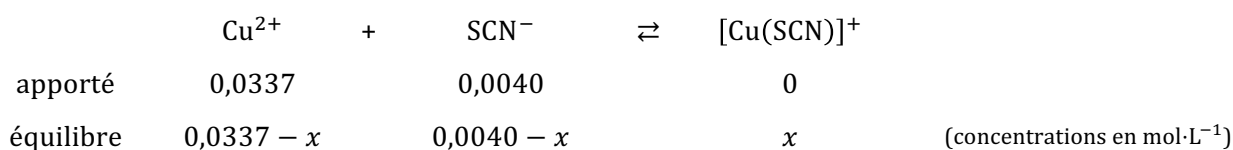
$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{m}{MV} = 0,0337 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Une mole de KSCN libère une mole d'ions K^+ et d'ions 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 Cu^{2+} est en large excès. La concentration apportée en ligand représente environ 10% de la concentration apportée en Cu^{2+} , si bien que si 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 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 Cu^{2+} , $[\text{Cu}(\text{SCN})]^+$ et SCN^- : on avait bien raison de ne pas tenir compte des réactions formant les complexes d'indices de coordination $i = 2, 3$ et 4 .