

TD 6 – Correction de l'exercice 1

Effet chélate

L'effet chélate correspond au fait qu'un complexe formé d'un métal et d'un ligand polydentate, c'est-à-dire présentant plusieurs sites de complexation, est plus stable qu'un complexe formé du même métal et de ligands monodentates, pour des environnements semblables d'atomes directement liés au métal. Autrement dit, si l'on veut former un complexe de cuivre avec quatre atomes d'azote, mieux vaut, en matière de stabilité du complexe, que les quatre atomes d'azote se trouvent sur une même molécule plutôt que sur quatre molécules distinctes.

Afin de mieux comprendre cet effet, des données thermodynamiques relatives à la formation de certains complexes, ainsi que la structure des différents complexes dont il est question, sont présentées dans le **tableau 3**. Le ligand éthylène-diamine qui est symbolisé par « en » a pour structure $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.

1) Écrire les équations des réactions de formation des quatre complexes du **tableau 3** à partir de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ sans utiliser leur représentation spatiale afin de simplifier les écritures.

N.B. : pour la suite, les grandeurs thermodynamiques standard de réaction se rapportent aux réactions de formation des complexes à partir de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et des ligands azotés (NH_3 , en, etc....).

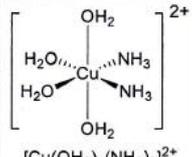
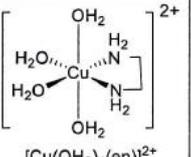
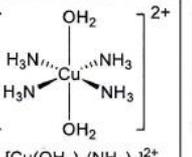
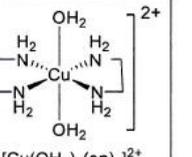
Complexe	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ (a)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{en})]^{2+}$ (b)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (c)	 $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{en})_2]^{2+}$ (d)
Environnement du métal	quatre O et deux N	quatre O et deux N	deux O et quatre N	deux O et quatre N
$\log(\beta)$	7,2	8,1	11,9	14,6
$\Delta_r H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-43,3	-43,5	-79,8	-82,3
$-T\cdot\Delta_r S^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	+2,2	-2,5	+11,9	-1,2

Tableau 3 : Données relatives à la formation de certains complexes à partir de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ à 298 K

2) Donner, à une température T, l'expression mathématique qui relie la grandeur $\log(\beta)$ relative à la constante globale de formation du complexe étudié aux enthalpie et entropie standard de réaction de formation.

3) Envisager quel facteur, enthalpique ou entropique, contribue le plus à l'effet chélate à 298 K. La contribution entropique est quantifiée par la grandeur $-T\cdot\Delta_r S^\circ$.

4) Justifier le résultat précédent à l'aide d'arguments physiques sur des considérations moléculaires. Il est conseillé de s'appuyer sur le bilan des réactions de complexation.

Effet macrocycle

L'effet macrocycle correspond au fait qu'un complexe formé d'un métal et d'un ligand macrocyclique est plus stable qu'un complexe formé du même métal et d'un ligand linéaire, pour des environnements semblables d'atomes directement liés autour du métal. Autrement dit, si l'on veut former un complexe de cuivre avec un ligand présentant quatre atomes d'azote, mieux vaut, pour ce qui est de la stabilité du complexe, que les quatre atomes d'azote se trouvent sur un ligand cyclique plutôt que sur un ligand linéaire.

Afin de mieux comprendre cet effet, les structures des différents ligands et complexes, et des données thermodynamiques relatives à la formation de deux complexes sont présentées dans les **tableaux 4 et 5**.

De plus, la formation de ces complexes est modélisée par deux étapes successives :

- Première étape : le ligand se réorganise géométriquement autour du métal •
- Seconde étape : le ligand réorganisé forme avec le métal des liaisons chimiques métal-ligand.

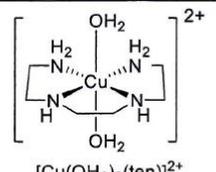
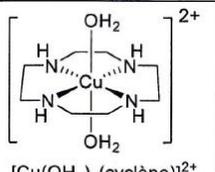
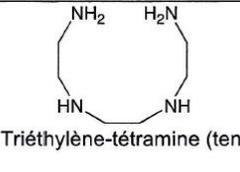
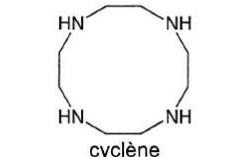
Complexe			
	$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{ten})]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{cyclène})]^{2+}$	Triéthylène-tétramine (ten)
Environnement du métal	deux O et quatre N	deux O et quatre N	
$\log(\beta)$	14,9	24,5	
$\Delta_r H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-62,2	-	
$-T\Delta_r S^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	-23,1	-	
			
			cyclène

Tableau 4 : Données relatives à la formation à 298 K des complexes $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{ten})]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{cyclène})]^{2+}$ à partir de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ et structures de la triéthylène-tétramine et du cyclène

	278	288	298	308	318
$\log(\beta)$	25,73	25,11	24,54	24,00	23,49

Tableau 5 : Évolution de la constante globale de formation du complexe $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{cyclène})]^{2+}$ à partir de $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ à différentes températures

- 5) À partir des données fournies dans le **tableau 5**, retrouver les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard de formation du complexe $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{cyclène})]^{2+}$.
- 6) Il est d'usage de considérer que la seconde étape est thermodynamiquement identique pour chacun des deux ligands ten et cyclène. Proposer une explication à cette affirmation basée sur les équations de formation des complexes $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{ten})]^{2+}$ et $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4(\text{cyclène})]^{2+}$ du **tableau 4**.
- 7) En comparant les réorganisations qui ont lieu dans la première étape pour les ligands ten et cyclène, expliquer les différences de valeurs d'enthalpie et d'entropie standard de réaction entre les deux ligands, puis déduire la nature entropique et/ou enthalpique de l'effet macrocycle.

Effet chélate

1. Sans difficulté, les équations bilan des réaction de complexation s'écrivent :



2. Comme toute autre constante d'équilibre, β vérifie :

$$-RT \ln(\beta) = \Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

d'où $\log(\beta) = \frac{1}{RT \cdot \ln(10)} (-\Delta_r H^0 + T \Delta_r S^0)$.

3. Si on compare les complexes a et b, les enthalpies standard de réaction sont sensiblement les mêmes ($\Delta_r H^0_{(b)} - \Delta_r H^0_{(a)} = -0,2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); la différence se situe essentiellement au niveau de $-T \Delta_r S^0$ ($T \Delta_r S^0_{(b)} - T \Delta_r S^0_{(a)} = 4,7 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La même observation peut être faite si on compare les complexes c et d.

En conclusion

L'effet chélate est associé principalement à un facteur entropique.

4. La différence entre les réactions (a) et (b) se situe au niveau du nombre d'entités réactives : 3 pour (a), 2 pour (b). Dans les deux cas on forme 3 entités.

Ainsi dans le cas (b), la réaction s'accompagne d'une augmentation du désordre plus importante que dans le cas (a).

De même pour la réaction (d), on « crée » plus de désordre que pour la réaction (c).

(d) : 3 -> 5 entités (c) : 5 -> 5 entités

Cette création de désordre se traduit par une augmentation de l'entropie de réaction

Il est à noter que l'augmentation du désordre sera plus marquée lors du passage de (c) à (d) que lors du passage de (a) à (b).

Effet macrocycle

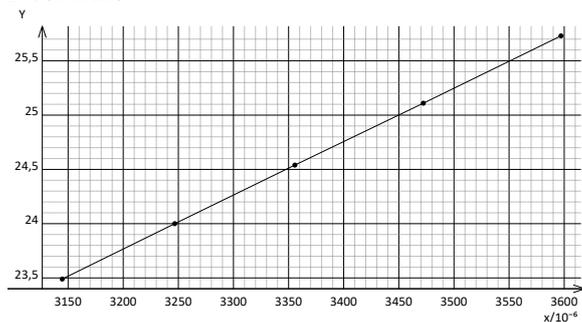
5. On considère la réaction $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{cyclène} \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{cyclène}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

DE même que précédemment

$$\log(\beta) = \frac{1}{RT \cdot \ln(10)} (-\Delta_r H^0 + T \Delta_r S^0) = -\frac{\Delta_r H^0}{R \ln(10)} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta_r S^0}{R \ln(10)}$$

En supposant $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ indépendants de la température, le tracé de la courbe donnant les variations de $\log \beta$ en fonction de $1/T$ doit conduire à une droite dont le coefficient directeur s'identifie à $-\Delta_r H^0 / R \ln 10$ et l'ordonnée à l'origine à $\Delta_r S^0 / R \ln 10$.

Résultats :



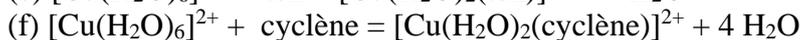
T	logβ	1/T
278,0	25,73	0,003597
288,0	25,11	0,003472
298,0	24,54	0,003356
308,0	24,00	0,003247
318,0	23,49	0,003145

Ecart-type sur Y=3,306 10⁻³
 Intervalle de confiance à 95%
 a=(4,945 ±0,029)10³
 b=(7,94 ±0,10)

On observe bien une droite et on en déduit :

$$\Delta_r H^\circ = - 97,8 \text{ kJmol}^{-1} \quad \Delta_r S^\circ = 153,0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

6. Les équations bilan des réaction de formation s'écrivent :



Pour les deux ligands, on forme les mêmes liaisons : Cu – O et Cu-N.

Aussi l'enthalpie standard – qui peut se déduire des énergies de liaison – sera la même pour les deux ligands

Par ailleurs dans les 2 cas, la deuxième étape correspond à la même variation du nombre d'entités 1 → 5 : l'entropie standard de réaction sera du même ordre.

Conclusion : mêmes valeurs de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ pour les 2 ligands.

7. Le ligand ten a une chaîne ouverte alors que le ligand cyclène est cyclique. La réorganisation du ligand cyclène autour du cuivre implique moins de contraintes que celle du ligand linéaire.

Toujours en raisonnant en termes de désordre, pour le ligand linéaire ten on passe d'un état pouvant être désordonné à un état ordonné. Pour le ligand cyclique, on part déjà d'un état ordonné.

Ainsi on devrait observer

$$\Delta_r S^\circ (1) < 0 \text{ pour la première étape et } |\Delta_r S^\circ (\text{ten})| > |\Delta_r S^\circ (\text{cyclène})|$$

Pour la deuxième étape, on a par ailleurs $\Delta_r S^\circ (2) > 0$.

Globalement pour la réaction de formation $\Delta_r S^\circ = \Delta_r S^\circ (1) + \Delta_r S^\circ (2)$.

Comme $\Delta_r S^\circ (2)$ l'emporte sur $\Delta_r S^\circ (1)$, on prévoit $\Delta_r S^\circ > 0$ et $\Delta_r S_1^\circ (\text{ten})$ (négatif) $< \Delta_r S^\circ (\text{cyclène})$.

Ainsi on doit avoir $\Delta_r S^\circ (\text{ten}) < \Delta_r S^\circ (\text{cyclène})$