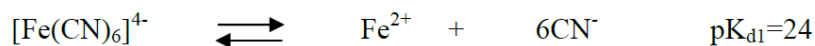


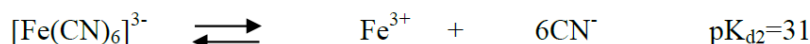
OX 5

Complexation du fer

L'influence des réactions de complexation sur le potentiel d'oxydo-réduction de solutions contenant les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est parfois très importante. L'addition de cyanure de potassium KCN à une solution renfermant les espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} entraîne les équilibres suivants :



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ est l'ion hexacyanoferrate (II)



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ est l'ion hexacyanoferrate (III)

1. Donner la structure électronique des éléments C et N. ($Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{N}) = 7$)
2. Donner le schéma de Lewis pour l'ion cyanure.
3. Quel est l'évolution du pouvoir oxydo-réducteur du couple Fe(III)/Fe(II) après addition de KCN.
4. Interpréter les deux expériences suivantes :

1^{ère} expérience :

On mélange une solution de KI avec une solution de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$: aucune réaction observée.

2nd expérience :

On mélange une solution de KI avec une solution de FeCl_3 : on observe la formation de I_2 .

Données :

$$E^\circ (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$$

On souhaite étudier la réaction des deux complexes "cyano" précédents sur un composé C qui joue le rôle de transporteur d'électrons dans une réaction biochimique. La fonction de C met en jeu le passage d'une forme oxydée (Cox) à une forme réduite (Cred). L'étude est effectuée dans un milieu de pH 7,2. Pour cela, on dispose d'une solution tampon réalisée à l'aide du couple acido-basique BH^+/B ($\text{pK}_a = 8$), où B est le 2-amino-2-(hydroxyméthyl)propane-1,2-diol.

5. Calculer le volume de la solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ qu'il faut ajouter à 100 mL d'une solution de la base B à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ pour obtenir la solution tampon à pH 7,2.
6. On introduit dans la solution tampon précédente à 25°C le composé C sous sa forme oxydée et l'ion hexacyanoferrate (II) avec les concentrations initiales suivantes :

$$[\text{Cox}]_i = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_i = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

A l'équilibre, on a $[\text{C}_{\text{red}}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Déterminer la valeur du potentiel standard du couple $\text{C}_{\text{ox}}/\text{C}_{\text{red}}$ qui sera noté $\text{RCOOH}/\text{RCH}_2\text{OH}$.

OX 5 : aide

3. Il faut calculer le nouveau E° avec la présence de CN^- . On observe que le pouvoir oxydant du couple diminue.
4. Il faut comparer les potentiels standards.
5. Utiliser la relation $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$
6. Exprimer le potentiel standard du couple en fonction du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ et de la constante d'équilibre de la réaction.