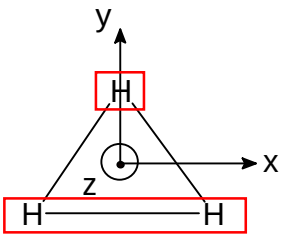
TD 6-A ORBITALES DE FRAGMENTS

2023-2024

DU FRAGMENT H_3 A PH_3

On s'intéresse au diagramme d'orbitales moléculaires de molécules du type AH_3 , dont la géométrie varie de plane à pyramidale. On considère dans un premier temps les 3 atomes d'hydrogène, placés aux sommets d'un triangle équilatéral, au centre duquel est placé le repère (O, x, y, z).



Pour construire le diagramme du fragment H_3 disposé dans le plan (O, x, y), on étudie l'interaction entre un fragment H_2 (orienté parallèlement à Ox) et un atome d'hydrogène, sur l'axe y.

1. Rappeler le diagramme d'OM de la molécule de H_2. Donner la représentation conventionnelle des OM décrites. Elles seront nommées σ_{H2} et σ_{H2}* : Justifier)
2. Etudier les interactions possibles entre le fragment H_2 et H.
3. Vous admettrez que les 2 OM les moins stables sont rencontrées à la même énergie (niveau dégénéré). En déduire l'allure du diagramme des OM du fragment H_3 , et les représentations conventionnelles associées .

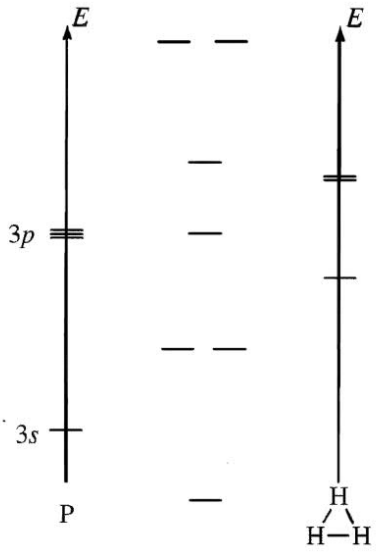
L'atome de phosphore est maintenant placé au centre du repère d'espace. Il interagit avec les orbitales du fragment H_3 (méthode des fragments).

4. Quelles orbitales doit-on considérer pour l'atome de phosphore.
5. Montrer qu'une seule orbitale de l'atome de phosphore se trouve isolée.

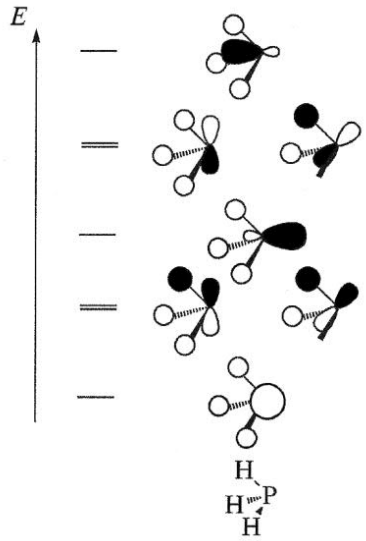
On admettra que les orbitales énergétiquement dégénérées de H_3 restent dégénérées après interaction.

6. Compléter le diagramme ci-contre. Proposer une représentation conventionnelle pour chaque OM.

7. Procéder au remplissage des OM. Quelle orbitale constitue le doublet libre de PH_3 ?



En réalité l'atome de phosphore est situé au-dessus du plan H_3, le long de l'axe (Oz). Le nouveau diagramme d'orbitales moléculaires est proposé figure suivante :



8. Justifier la nouvelle répartition des OM.

9. Procéder au remplissage électronique du diagramme et déterminer les HO et BV de PH_3 pyramidal.

10. Quelle orbitale vous semble le mieux correspondre au doublet porté par l'atome de phosphore dans la représentation de Lewis ? Cette orbitale est-elle seulement localisée sur l'atome de phosphore ?

TD 6-B COMPLEXES METALLIQUES

-1- (colle)

Le zinc peut se présenter en solution aqueuse sous les formes solubles suivantes : $Zn^{2+}_{(aq)}$, $[Zn(OH)]^{+}_{(aq)}$, $Zn(OH)_{2\,(aq)}$, $[Zn(OH)_3]^{-}_{(aq)}$ et $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$.

On notera β_n les constantes des équilibres :

$$Zn^{2+}_{(aq)} + nOH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_n]^{2-n}_{(aq)}$$

où $n = 1, 2, 3, 4$.

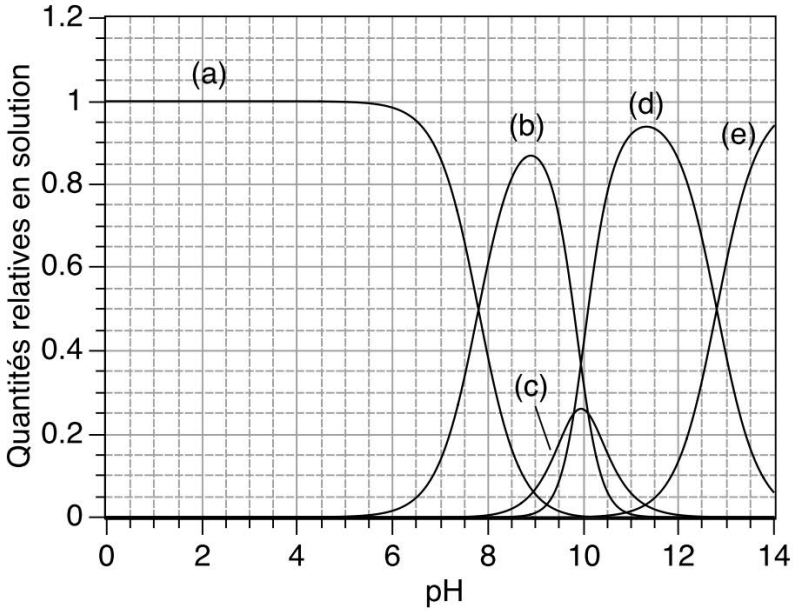


Figure 1 : Quantités relatives des différentes espèces de zinc en solution aqueuse.

1 - La figure 1 représente les courbes de prédominance des espèces en solution. Indiquer pour chaque courbe l'espèce correspondante.

2- Présenter le diagramme de prédominance de ces espèces en fonction **du pH**. Nommer les complexes.

3- Préciser les valeurs des constantes β_n ainsi que la valeur de la constante de la réaction

(d) + OH^- → (e)

-2- Dosage du calcium du lait

Dans un lait, une grande partie du calcium est associé aux protéines, notamment aux caséines, et à d'autres ions comme les ions phosphates ou citrates. Une autre part (environ 2 $mmol.L^{-1}$), appelée calcium ionique (Ca^{2+}), est dite « libre », c'est-à-dire non complexée.
La concentration en calcium libre dans le lait dépend des traitements technologiques (traitement thermique, refroidissement, acidification, etc.) et il est intéressant d'évaluer cette concentration dans une démarche de recherche, de développement ou de fabrication de produits laitiers.

La concentration en ions calcium libres dans un lait peut être déterminée expérimentalement par différentes méthodes (titrages, électrode spécifique, etc.). On se propose d'étudier ici un titrage en retour des ions calcium libres dans le lait par complexométrie avec de l'EDTA (**é**thylène **d**iamine **t**étraacétique **a**cide). On nommera par la suite « EDTA » toute forme acido-basique de ce composé et on notera, par souci de simplification, Y^{4-} la forme de l'EDTA prédominant en milieu fortement basique.

Des réactions parasites avec les protéines du lait peuvent se produire mais il n'en sera pas tenu compte.

Lors du titrage, les ions calcium libres dans le lait réagissent en milieu fortement basique avec l'EDTA sous forme Y^{4-} et en présence d'un indicateur coloré, le réactif de Patton et Reeder noté simplement In^{3-}, selon la réaction de titrage : $Ca^{2+}_{(aq)} + Y^{4-}_{(aq)} \rightarrow [CaY]^{2-}_{(aq)}$

Les ions calcium Ca^{2+} et le complexe $[CaY]^{2-}$ sont incolores. En revanche le réactif de Patton et Reeder libre In^{3-} et le complexe $[CaIn]^{-}$ présentent respectivement une coloration bleue et rouge violacée.

Document 1 : *Constante de formation des complexes $[CaY]^{2-}$ et $[CaIn]^{-}$*

Complexe	$[CaY]^{2-}$	$[CaIn]^{-}$
Constante de formation à 20 °C	$10^{10,7}$	10^{6}

Document 2 : *Protocole de titrage en retour du calcium libre dans un lait avec de l'EDTA*

① Introduire 10,00 mL de lait dans un erlenmeyer de 250 mL puis ajouter environ 15 mL de solution d'hydroxyde de potassium (K^+, HO^-) à 0,1 mol.L^{-1} ;
② Ajouter 5,00 mL de solution d'EDTA à $1,00\times10^{-2}$ mol.L^{-1} ;
③ Ajouter une pointe de spatule de réactif de Patton et Reeder. La solution passe du blanc au bleu pâle ;
④ Titrer l'excès d'EDTA dans la solution obtenue par une solution de nitrate de calcium (Ca^{2+}, 2 NO_3^-) de concentration $2,50\times10^{-3}$ mol.L^{-1} ; l'équivalence est repérée par le virage du bleu au rouge violacé ;
⑤ Effectuer deux titrages concordants à ± 0,1 mL.

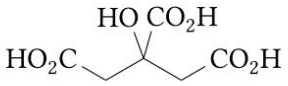
On réalise le titrage selon le protocole précédent (**document 2**) sur un échantillon de lait de concentration en calcium libre d'environ 2 mmol.L^{-1}.

Lors du titrage, le pH de la solution titrée doit être maintenu aux alentours de 13. Par ailleurs l'ion calcium est *a priori* susceptible de précipiter en milieu fortement basique sous forme d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$. On donne : $pK_S(Ca(OH)_2) = 5,2$.

A.4. Calculer le pH de la solution d'hydroxyde de potassium utilisée dans le protocole de titrage du **document 2**. Commenter. Quelles précautions d'utilisation faut-il prendre ?
A.5. Montrer que lors de la 1ère étape du protocole du **document 2** (étape ①), le calcium libre dans le lait analysé ne précipite pas.
A.6. À l'aide des données à disposition, expliquer pourquoi le réactif de Patton-Reeder peut effectivement être utilisé comme indicateur coloré de fin de titrage.
A.7. Après 2 titrages concordants, on obtient un volume équivalent moyen de 11,6 mL. En déduire la concentration massique en calcium libre dans le lait analysé. L'ensemble de votre démarche sera expliquée avec soin.

Donnée : M(Ca) = 40,1 *g.mol*$^{-1}$

-3- Calculs rénaux



acide citrique

L'acide citrique et ses sels, les citrates, ont de nombreuses applications dans des domaines variés. Outre leur utilisation dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'exhausteur de goût, régulateur d'acidité ou encore agent levurant, ils jouent également un rôle important sur la biodisponibilité des ions calcium Ca^{2+} avec lesquels les ions citrate forment des complexes très stables. Les citrates sont donc utilisés en médecine, entre autres, comme agent anticoagulant ou encore pour la prévention de calculs biliaires.

On s'intéresse dans cette partie à cette dernière utilisation des sels de l'acide citrique. L'oxalate de calcium $Ca(C_2O_4)$ est un solide très peu soluble dans l'eau qui peut se former dans l'urine et produire des cristaux appelés calculs rénaux (on parle de lithiase urinaire).

À la température T du corps, $T = 37\,°C$, le produit de solubilité K_S de l'oxalate de calcium vaut $2{,}0\times10^{-9}$.

Lorsque les cristaux atteignent une taille suffisamment importante (de l'ordre de quelques millimètres), ils entraînent l'obstruction d'un uretère et la distension des cavités rénales par l'urine ce qui peut provoquer de violentes douleurs. Un traitement médical des calculs rénaux consiste alors à administrer du citrate (Cit^{3-}) sous la forme de son sel de sodium (Na_3Cit). L'ion citrate forme un complexe soluble avec l'ion calcium, $[Ca(Cit)]^-_{(aq)}$ β vaut $5{,}0\times10^4$ à 37 °C.

Enfin, le sang et l'urine sont assimilés à des solutions tampons de pH = 7,4.

Document 5 – pK_a associés à l'acide oxalique et à l'acide citrique à 37 °C

acide	acide oxalique $H_2C_2O_4$		acide citrique H_3Cit		
pK_a	$pK_{a1} = 1{,}2$	$pK_{a2} = 4{,}3$	$pK_{a1} = 3{,}1$	$pK_{a2} = 4{,}8$	$pK_{a3} = 6{,}4$

24. Question ouverte. Déterminer la concentration en citrate de sodium qu'il est nécessaire d'atteindre dans l'urine à 37 °C pour obtenir une concentration en ions oxalate égale à $1{,}0\times10^{-3}\,mol{\cdot}L^{-1}$.

On se place à la limite de disparition de l'oxalate de calcium.

Détailler les **différentes étapes** du raisonnement et expliciter les éventuelles **hypothèses ou simplifications** faites en les justifiant.

Correction dosage

A.4. Le pH est imposé par la solution d'hydroxyde de sodium, base forte.
pH = 14 + log(0,1) = 13 précautions d'utilisation : blouse, gants, lunettes, hotte

A.5. Lors de la première étape, les solutions d'hydroxyde de sodium et de lait sont diluées.
$[HO^-] = (0,1\times15)/25 = 0,06$ mol/L
$[Ca^{2+}] = (2\times10)/25 = 0,8$ mmol/L
Quotient réactionnel : $Q = [Ca^{2+}]\times [HO^-]^2 = 2,88.10^{-6} < Ks = 10^{-5,2} = 6,31.10^{-6}$
Le calcium libre dans le lait ne précipite pas.

A.6. Les ions calcium réagissent en premier avec l'EDTA (constante de formation de $[CaY]^{2-}$ supérieure à celle de $[CaIn]^-$. L'indicateur coloré reste libre (couleur bleue) comme les ions calcium sont limitants. Lors du titrage, les ions calcium réagissent de même en premier avec l'EDTA, puis l'excès d'ions calcium va réagir, à l'équivalence, avec l'indicateur coloré et forme ainsi le complexe $[CaIn]^-$ de couleur rouge violacée.

A.7. Equivalence : $n(Ca^{2+}) = n(EDTA)_{excès} = 2,5.10^{-3}\times11,6.10^{-3} = 2,9.10^{-5}$ mol
$n(Ca^{2+})_{libre} = n(EDTA)_{réagi} = n(EDTA)_{total} - n(EDTA)_{excès} = 1,0.10^{-2}\times5,0.10^{-3} - 2,9.10^{-5} = 2,1.10^{-5}$ mol
Concentration massique en calcium libre : $Cm = C\times M(Ca) = (2,1.10^{-5}\times40,1)/10.10^{-3} = 84,2$ mg/L

Correction Calculs rénaux

A pH = 7,4, les formes prédominantes sont les ions citrate et oxalate : $C_2O_4^{2-}$ et Cit^{3-}.

On considère les deux équilibres suivants :

$CaC_2O_4(s) = Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq)$ (1) $K_S = 2,0.10^{-9}$
$Ca^{2+}(aq) + Cit^{3-}(aq) = [CaCit]^-$ (2) $\beta = 5,0.10^4$

But : $[C_2O_4^{2-}] = 1,0.10^{-3}$ mol.L^{-1}

Les ions Cit^{3-} consomme les ions Ca^{2+} et déplace l'équilibre (1) dans le sens direct.
On fait l'hypothèse que les ions Ca^{2+} sont ultra minoritaires par rapport aux autres espèces présentes et on considère l'équilibre constitué de (1) + (2) :

	$CaC_2O_4(s)$ +	$Cit^{3-}(aq)$ =	$[CaCit]^-$ +	$C_2O_4^{2-}(aq)$	$K = K_S.\beta = 10^{-4}$
EI	excès	C	0	0	
EF	excès	C – x	x	x	

$K = \frac{x^2}{C-x}$ avec $x = [C_2O_4^{2-}(aq)] = 1,0.10^{-3}$ mol.L^{-1} d'où $KC - Kx = x^2$

$$soit\ C = \frac{x^2}{K} + x = \frac{(10^{-3})^2}{10^{-4}} + 10^{-3} = 0,011\ mol.L^{-1}$$

A l'équilibre, on aura : $[\boldsymbol{Cit^{3-}}] = \boldsymbol{C - x = 0,010\ mol.L^{-1}}$

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_S}{[C_2O_4{}^{2-}]} = \frac{2,0.10^{-9}}{10^{-3}} = 2,0.10^{-6} mol.L^{-1}$$

Donc $[Ca^{2+}] << [Cit^{3-}], [C_2O_4^{2-}], [[CaCit]^-]$, l'hypothèse initiale est bien validée.