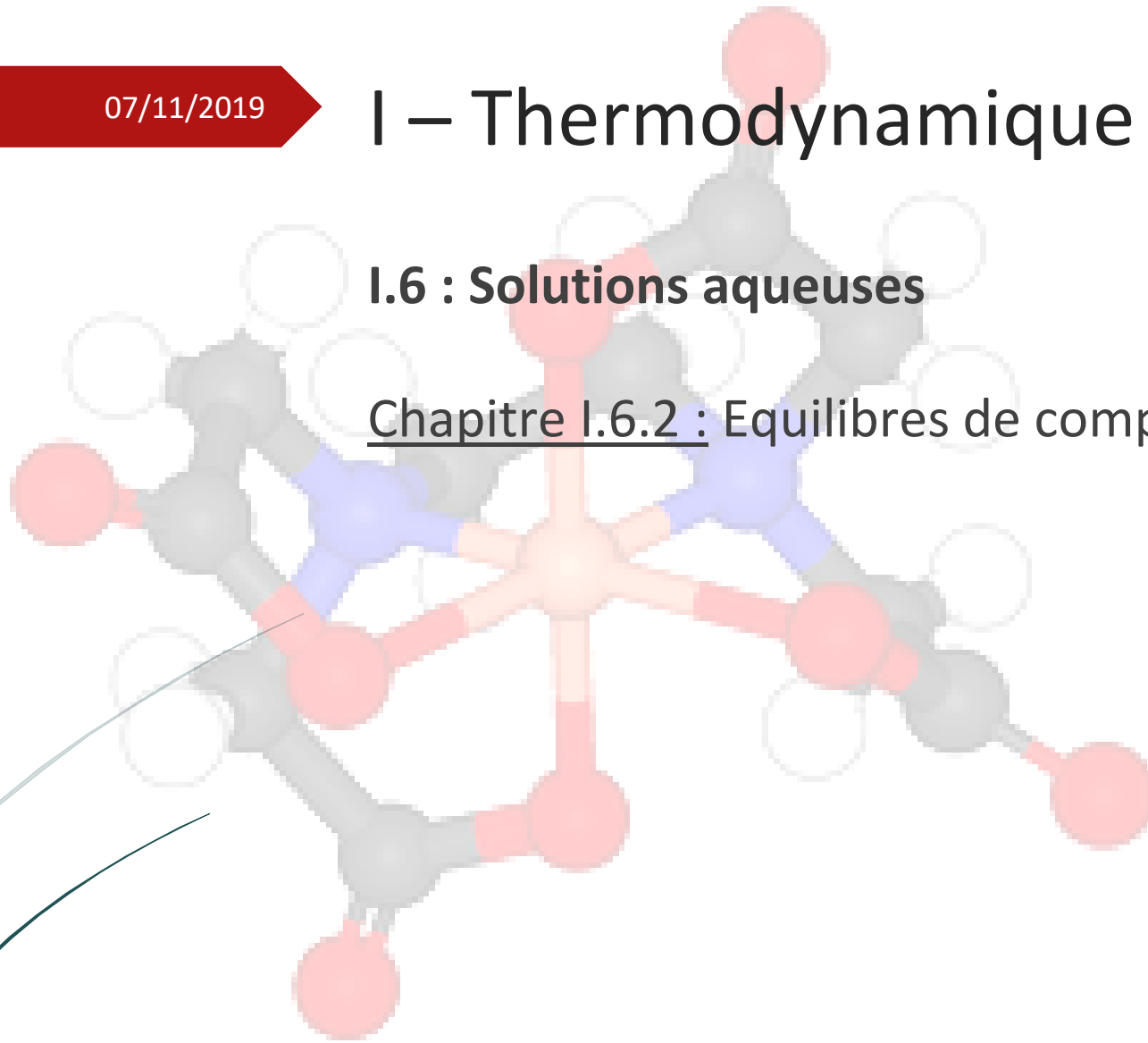


07/11/2019

I – Thermodynamique

I.6 : Solutions aqueuses

Chapitre I.6.2 : Equilibres de complexation



Problématique

Complexe :

- *édifice, neutre ou chargé,*
- *constitué d'un élément central métallique*
- *lié à un ou plusieurs ligands*

Importance biologique majeure

- ➔ Travail avec des diagrammes de prédominance
- ➔ Détermination d'une composition à l'équilibre
- ➔ Utilisation pour le titrage de cations

1. Rappel : constantes caractéristiques

- **Définitions :**

Constante de formation globale β_n du complexe ML_n	$M(aq) + n L(aq) = ML_n(aq)$
Constante de formation successive K_{fi} du complexe ML_i	$ML_{i-1}(aq) + L(aq) = ML_i(aq)$
Constante de dissociation successive K_{di} du complexe ML_i	$ML_i(aq) = ML_{i-1}(aq) + L(aq)$

- **Relations entre les constantes caractéristiques :**

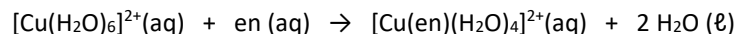
$K_{di} = \frac{1}{K_{fi}}$	$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$	$K_{fi} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}}$
$pK_{di} = \log(K_{fi})$	$\log \beta_n = \sum_{i=1}^n pK_{di}$	$pK_{di} = \log(\beta_i) - \log(\beta_{i-1})$

• Effet chélate

Doc 1 – Stabilité des complexes à ligands polydentate (effet chélate)

Dans les milieux biologiques, un nombre important de cations métalliques se trouvent durablement fixés dans des complexes à ligand polydentate. L'abondance de ces structures tient à leur stabilité remarquable. Celle-ci peut être évaluée au moyen des constantes de formations des complexes.

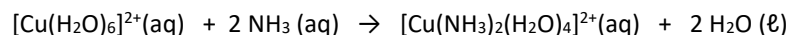
Comparons les constantes de formation de deux complexes, l'un utilisant un ligand polydentate, l'éthylèneimine, l'autre deux ligands monodentate.



$$\Delta_r H_1^\circ = -54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_1^\circ = 23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

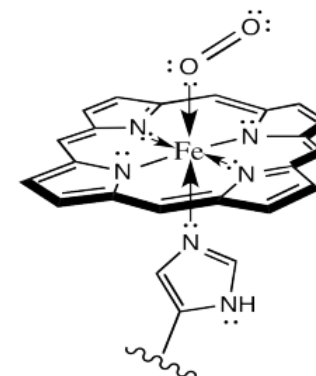
$$K_1^\circ = 4 \cdot 10^{10}$$



$$\Delta_r H_2^\circ = -46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_2^\circ = -8,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_2^\circ = 5 \cdot 10^7$$



La comparaison des grandeurs standard montre que la différence de constantes d'équilibre trouve essentiellement son origine dans la différence des entropies standard de réaction.

En effet, en première approximation, le terme enthalpique peut être estimé au moyen des énergies rompues et créées. Or, dans les deux cas, deux liaisons Cu-O sont rompues et deux liaisons Cu-N sont créées.

En revanche, sur le plan entropique, dans le cas de l'utilisation d'un ligand polydentate, on note, une augmentation du nombre d'entités (passage de 2 entités « réactifs » à 3 entités « produits »), alors qu'avec des ligands monodentate, il n'y a pas d'évolution du nombre d'entités dans le milieu. L'utilisation de ligands polydentate conduit donc à une augmentation du désordre qui s'accompagne d'une augmentation de la constante d'équilibre.

$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R}\right)$$

Les complexes à ligands polydentate sont plus stables ce qui justifie leur abondance dans les milieux biologiques.

2. Diagramme de prédominance

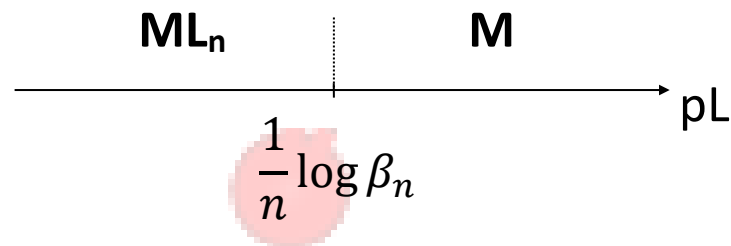
2.1. Type 1 : donneur/accepteur global de ligand

- **Equation de réaction concernée :**



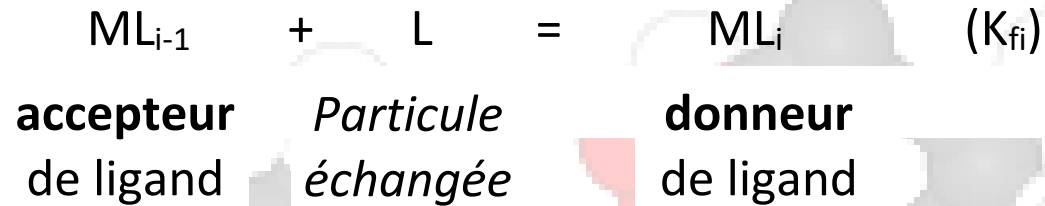
accepteur de ligand Espèce échangée donneur de ligand

- **Couple donneur/accepteur global de ligand : ML_n/M**
- **Diagramme de prédominance :** Expl : $[Ag(NH_3)_2]^+$: $\log \beta_2 = 7,2$

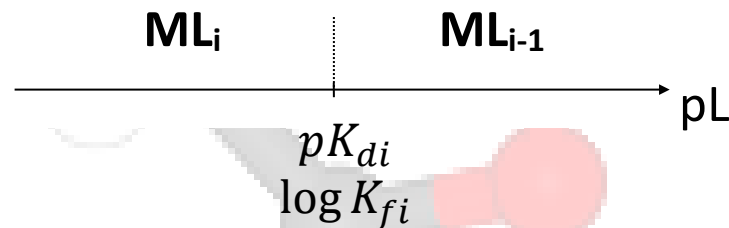


2.2. Type 2 : donneur/accepteur successif de ligand

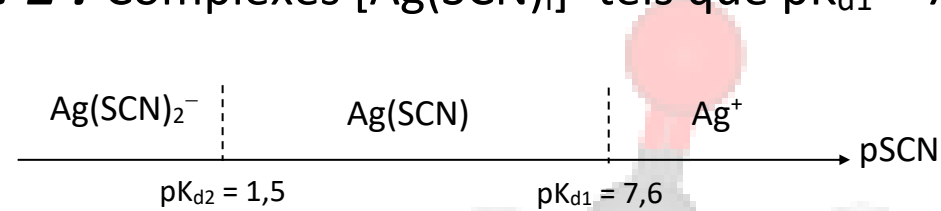
- **Equation de réaction concernée :**



- **Couple donneur/accepteur successif de ligand : $\text{ML}_i/\text{ML}_{i-1}$**
- **Diagramme de prédominance :**

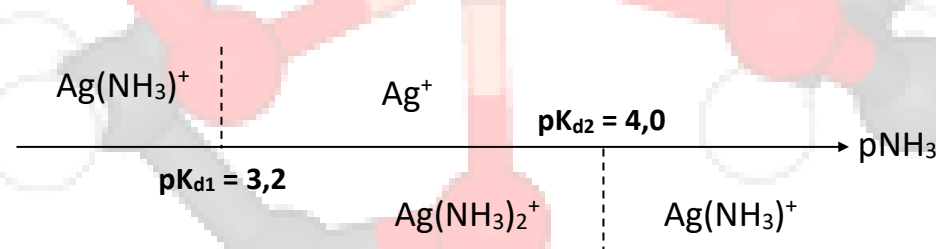


- **Exemple 1** : Complexes $[\text{Ag}(\text{SCN})_i]^-$ tels que $\text{pK}_{d1} = 7,6$ et $\text{pK}_{d2} = 1,5$



Quand les pK_{di} diminuent avec i ,
chaque complexe a une zone de prédominance propre.

- **Exemple 2** : Complexes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_i]^+$ tels que $\text{pK}_{d1} = 3,2$ et $\text{pK}_{d2} = 4,0$



Quand les pK_{di} augmentent avec i ,
au moins un des complexes intermédiaires est instable.

3. Détermination de composition après mélange

3.1. Formation d'un complexe

Exercice d'application 1

Une solution de volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ est fabriquée en y introduisant $n_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de sulfate de cuivre (II) ($\text{Cu}^{2+}(\text{aq}), \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et $n_2 = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de l'ammoniac NH_3 . Déterminer la composition de la solution à l'équilibre chimique.

Les constantes de formation successives des complexes cuivre(II)-ammoniac valent respectivement :

$$K_{f1} = 10^{4,1}; K_{f2} = 10^{3,5}; K_{f3} = 10^{3,0}; K_{f4} = 10^{2,0}.$$

3.2. Compétition entre deux centres métalliques

Exercice d'application 2

Un volume $V_0 = 1 \text{ L}$ de solution est fabriqué de manière à apporter $0,010 \text{ mol}$ d'EDTA Y^{4-} , $0,010 \text{ mol}$ d'ions Fe^{3+} et $0,010 \text{ mol}$ d'ions Ca^{2+} . Déterminer la composition de la solution à l'équilibre chimique.

Les complexes pouvant se former sont CaY^{2-} et FeY^- de pK_d respectifs 10,7 et 25,0.

3.3. Influence du pH sur la stabilité d'un complexe

- **Approche qualitative :**

- Ligand = DNL = base
- Déplacement d'équilibre par ajout d'acide

L'introduction d'un acide dans une solution de complexe favorise la dissociation du complexe.

- **Approche quantitative :**

Exercice d'application 3

50 mL d'une solution de nitrate de fer (III) (Fe^{3+} , $3 NO_3^-$) à la concentration $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL d'une solution d'acétate de sodium (Na^+ , CH_3COO^-) à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équilibre s'établit. Puis, est ajoutée, sans variation notable du volume, une solution très concentrée d'acide chlorhydrique.

1. Décrire qualitativement les phénomènes observés. Justifier, en utilisant un raisonnement fondé sur un déplacement d'équilibre, la capacité de l'acide à dissocier le complexe.
2. Calculer la quantité d'acide chlorhydrique qu'il faut ajouter pour que moins de 1% du fer soit complexé.
3. Déterminer le pH de la solution ainsi obtenue.

Données : $pK_A(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8$ $\log \beta(Fe(CH_3COO)^{2+}) = 3,2$

4. Titrages complexométriques

4.1. Principe

- **Définition**
- **Critères de choix de la réaction support**
- **Equivalence :**
 - Approche physique
 - Approche mathématique
- **Repérage de l'équivalence :**
 - Colorimétrie
 - (Spectrophotométrie)
 - (Conductimétrie)

4.2. Exemple : titrage des ions Ca^{2+}

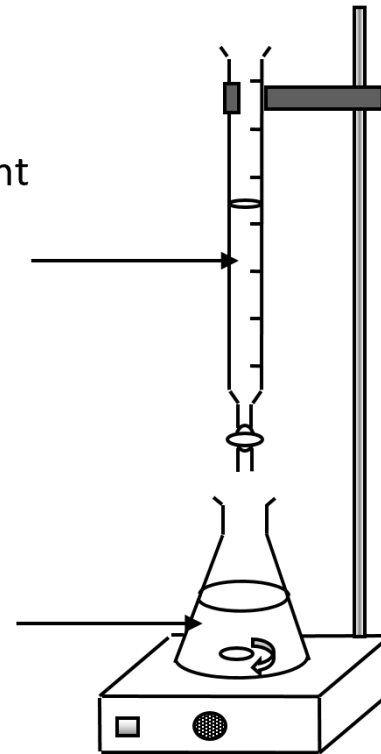
- **Présentation :**

réactif titrant : agent complexant

$C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
volume versé V

solution de **réactif titré** : ion Ca^{2+}
dans une solution tampon de pH

$C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
 $V_0 = 10 \text{ mL}$



- **Choix du ligand :**

Doc 2 – Constantes de formation globale de complexes

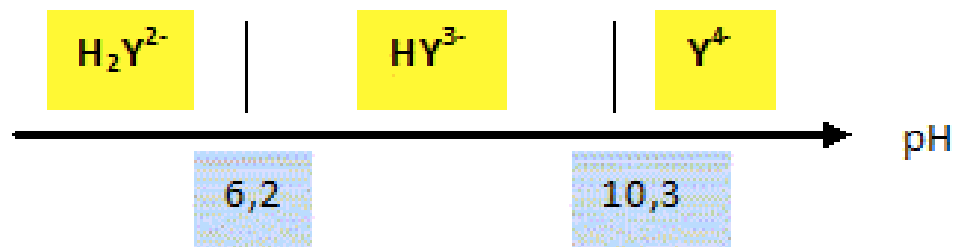
ligand	ion central	log β_i					
		$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$	$i = 6$
NH ₃	Ag ⁺	3,3	7,2				
	Co ³⁺	7,2	14,0	19,8	25,3	30,5	34,8
	Cu ²⁺	4,1	7,6	10,5	12,6		
	Hg ²⁺	9,0	18	20			
	Ni ²⁺	2,6	4,8	6,4	7,5	8,1	8,2
	Zn ²⁺	2,2	4,4	6,7	8,7		
CN ⁻	Ag ⁺		20	21			
	Cu ²⁺				27,3		
	Fe ²⁺					16	24
	Fe ³⁺						31
SCN ⁻	Cu ²⁺	1,7	3,6	5,2	6,5		
	Fe ³⁺	3,0	4,3	4,6			
NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	Co ²⁺	5,8	10,7	13,9			
	Cu ²⁺	10,6	19,7				
	Fe ²⁺	4,3	7,6	9,6			
	Ni ²⁺	7,5	12,8	16,5			
S ₂ O ₃ ²⁻	Ag ⁺	8,8	13,5				
	Fe ³⁺	2,1	5,0	6,3	6,8		
	Hg ²⁺		29,8	32,3	33,6		
C ₂ O ₄ ²⁻	Cd ²⁺	2,8	4,6				
	Fe ³⁺	9,4	14,2	20,2			
	Mn ²⁺	3,8	5,3				
orthophénanthroline	Fe ²⁺	5,1		21,2			
	Fe ³⁺			14,0			
E.D.T.A. (Y ⁴⁻)	Ba ²⁺	7,8					
	Ca ²⁺	10,7					
	Mg ²⁺	8,7					
	Fe ²⁺	14,3					
	Fe ³⁺	25,1					
	Zn ²⁺	16,3					
SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	2,3					
	Fe ³⁺	4,2	7,4				
	Ce ⁴⁺	3,3					
F ⁻	Ce ³⁺	4,1					
	Fe ³⁺	5,5	9,7	13,7	16,1		
	Al ³⁺	7,1	12,0	15,8	18,5	20,2	20,7
I ⁻	Hg ²⁺	12,9	23,8	27,6	29,8		

- **Réaction support :**

- Equation de réaction
- Constante d'équilibre
- Relation entre qt de matière à l'équivalence

- **Travail à pH imposé : tampon ammoniacal à pH = 10**

- Diagramme de prédominance de l'EDTA

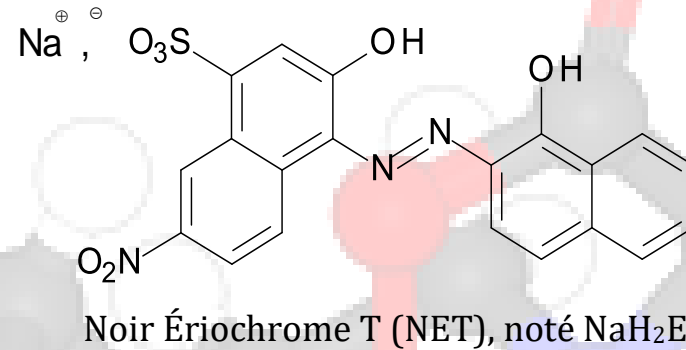


- Equation de réaction plus représentative :

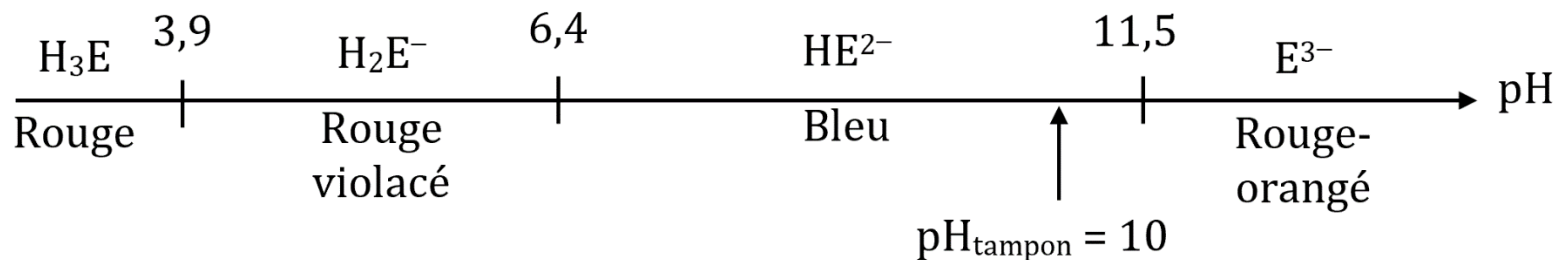
- Formes des espèces apportées à ce pH
- Espèce formée
- Prise en compte du tampon

- **Repérage de l'équivalence : colorimétrie**

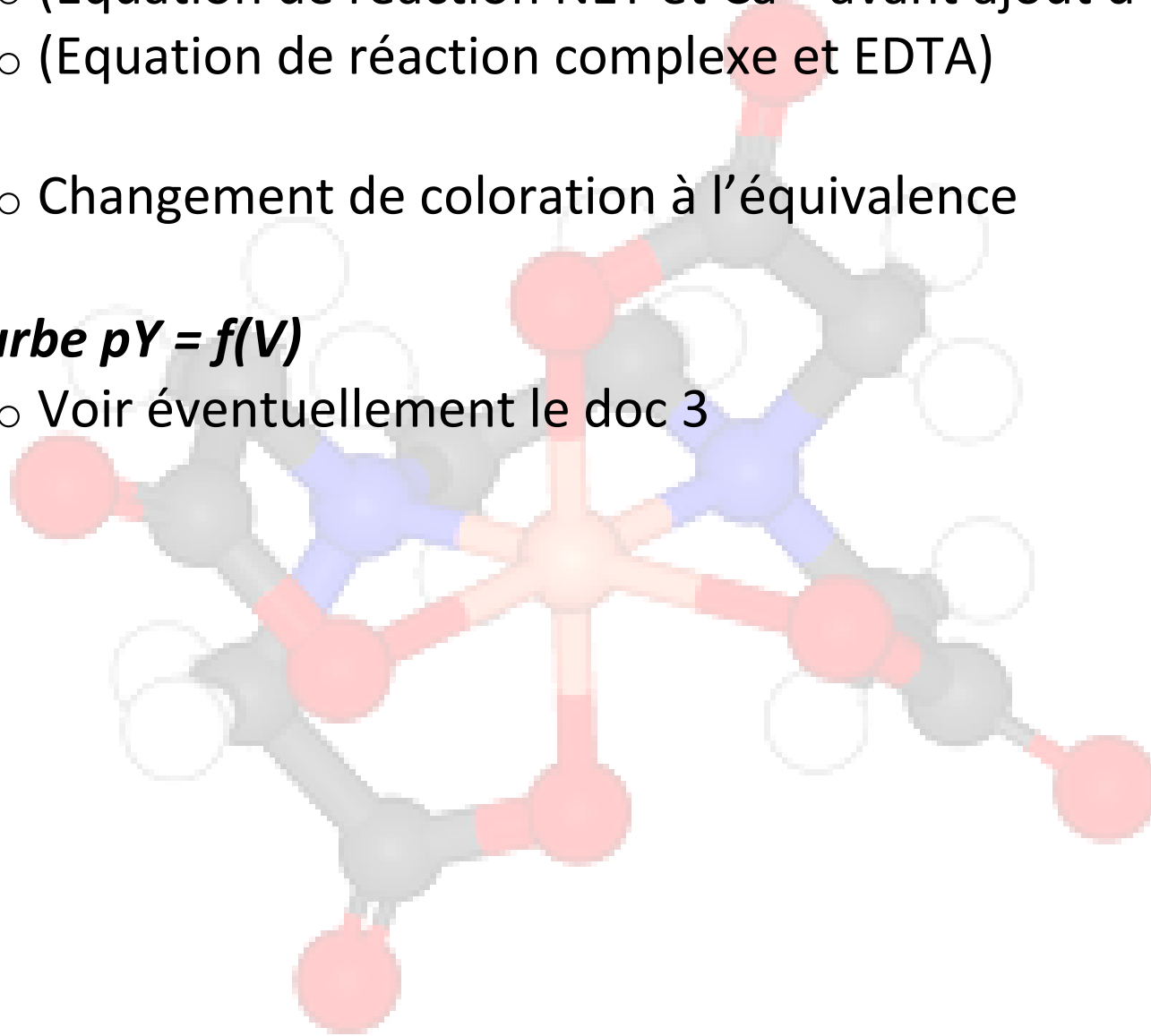
- Utilisation d'un indicateur coloré de fin de réaction



- NET forme un complexe rouge violacé avec les ions Ca²⁺
- Diagramme de prédominance de l'indicateur :



- (Equation de réaction NET et Ca^{2+} avant ajout d'EDTA)
- (Equation de réaction complexe et EDTA)
- Changement de coloration à l'équivalence
- ***Courbe $pY = f(V)$***
 - Voir éventuellement le doc 3



En travaillant avec l'équation de réaction simplifiée : $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{Y}^{4-}(\text{aq}) \rightarrow \text{CaY}^{2-}(\text{aq})$

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_0(\text{Ca}^{2+}) = n_{\text{versé à l'équivalence}}(\text{Y}^{4-})$$

$$C_0 V_0 = C V_E$$

Objectif : établir l'expression des variations du potentiel ligand $\text{pY} = -\log [\text{Y}^{4-}]$ lors de l'ajout de l'EDTA, pendant le titrage, en fonction du taux d'avancement :

$$x = \frac{V}{V_E} = \frac{C V}{C_0 V_0}$$

- **Pour $x = 0$**

Le bécher ne contient pas d'ions Y^{4-} . Leur concentration dans le bécher est nulle. $\text{pY} = -\log [\text{Y}^{4-}]$ n'est pas défini.

- **Pour $0 < x < 1$ (avant l'équivalence)**

Avant l'équivalence, les ions Y^{4-} sont introduits en défaut par rapport aux ions Ca^{2+} . Le caractère quasi-total de la transformation amène à dresser le bilan de matière de la façon suivante :

	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	=	CaY^{2-}
quantités introduites	$C_0 V_0$		$C V$		0
quantités à l'équilibre	$C_0 V_0 - C V$		ε		$C V$

Les concentrations à l'équilibre en ions Ca^{2+} et CaY^{2-} sont déduites de ce bilan de matière en divisant les quantités de matière par le volume total $V_T = V_0 + V$. La concentration en Y^{4-} se détermine à l'aide de la constante de formation du complexe :

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{\beta [\text{Ca}^{2+}]}$$

$$\text{pY} = \log \beta + \log \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{CaY}^{2-}]}$$

$$\text{pY} = \log \beta + \log \frac{C_0 V_0 - C V}{C V} \qquad \text{pY} = 10,7 + \log \frac{1-x}{x}$$

- **Pour $x = 1$** (point équivalent)

À l'équivalence, les ions Ca^{2+} et Y^{4-} ont été introduits dans les proportions stœchiométriques pour former le complexe CaY^{2-} de façon quasi-totale. La solution du bécher contient donc exclusivement une quantité de matière $n = C_0V_0$ moles du complexe CaY^{2-} . Ce complexe est en équilibre avec des ions constitutifs Ca^{2+} et Y^{4-} .

	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	=	CaY^{2-}
quantités introduites	C_0V_0		CV_{eq}		0
quantités à l'équilibre	ε		ε		CV_{eq}

$$[\text{CaY}^{2-}]_{\text{equiv}} = \frac{C_0V_0}{V_E + V} \quad [\text{Ca}^{2+}]_{\text{equiv}} = [\text{Y}^{4-}]_{\text{equiv}} = \varepsilon$$

La concentration en ions Y^{4-} se détermine à l'aide de la constante de formation du complexe :

$$[\text{Y}^{4-}][\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]^2 = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{\beta} = \frac{C_0V_0}{\beta(V_E + V_0)}$$

$$\text{pY}_{(\text{eq})} = \frac{1}{2} \left(\log \beta - \log \frac{C_0V_0}{V_E + V_0} \right) = 6$$

- **Pour $x > 1$** (après l'équivalence)

Au-delà de l'équivalence, les ions Y^{4-} sont introduits en excès par rapport aux ions Ca^{2+} , qui ont été consommés de façon quasi-totale.

	Ca^{2+}	+	Y^{4-}	=	CaY^{2-}
quantités introduites	C_0V_0		CV		0
quantités à l'équilibre	ε		$CV - C_0V_0$		CV_{eq}

La quantité de matière des ions Y^{4-} en excès vaut :

$$n(Y^{4-}) = C(V - V_E) = CV - C_0V_0$$

$$[Y^{4-}] = \frac{CV - C_0V_0}{V + V_0} = \frac{C_0V_0}{V + V_0}(x - 1)$$

$$pY = -\log\left(\frac{C_0V_0}{V + V_0}\right) - \log(x - 1)$$

À partir des expressions établies ci-dessus pour les différentes parties du titrage, il est possible de tracer la courbe théorique des variations de $pY = f(x)$. On note que l'équivalence se traduit par un saut de potentiel Y .

