

## 2 – Equilibres de complexation

### 1 – Rappels : constantes caractéristiques

#### Définitions :

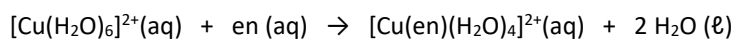
<b>Constante de formation globale <math>\beta_n</math> du complexe <math>ML_n</math></b>	associée à l'équation de formation du complexe $ML_n$ à partir du métal « nu » auquel sont ajoutés simultanément n ligands	
<b>Constante de formation successive <math>K_{fi}</math> du complexe <math>ML_n</math></b>	associée à l'équation de formation du complexe $ML_i$ par fixation d'un ligand supplémentaire au complexe possédant un ligand de moins	
<b>Constante de dissociation successive <math>K_{di}</math> du complexe <math>ML_i</math></b>	associée à l'équation de perte d'un ligand par le complexe $ML_i$	

#### Relations entre les constantes caractéristiques :

$K_{di} = \frac{1}{K_{fi}}$	$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$	$K_{fi} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}}$
-----------------------------	----------------------------------	--

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

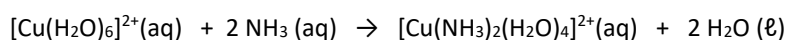
Dans les milieux biologiques, un nombre important de cations métalliques se trouvent durablement fixés dans des complexes à ligand polydentate. L'abondance de ces structures tient à leur stabilité remarquable. Celle-ci peut être évaluée au moyen des constantes de formations des complexes. Comparons les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



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

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

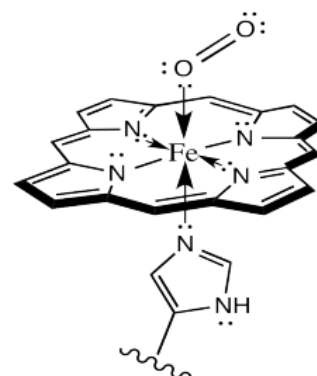
$$K_1^\circ = 4.10^{10}$$



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

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

$$K_2^\circ = 5.10^7$$



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.

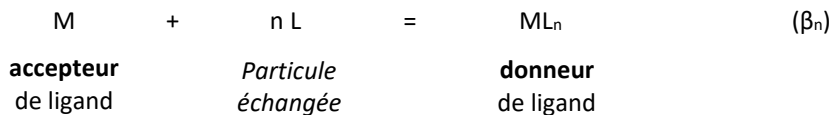
$$K^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ(T)}{R}\right)$$

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

## 2 – Diagrammes de prédominance (rappel du chapitre « Outils »)

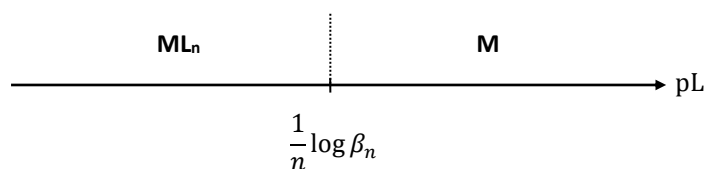
### 2.1. Couple donneur/accepteur global de ligand

L'équilibre global de complexation peut être décrit comme un échange de ligand entre un accepteur (le centre métallique) et un donneur de ligand (le complexe).



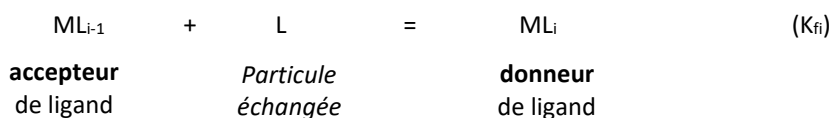
Ce qui permet de définir un couple donneur/accepteur de ligand :  $ML_n/M$

La construction d'un diagramme de prédominance pour un tel couple a déjà été conduite dans le chapitre « Outils » sur l'exemple du couple  $[Ag(NH_3)_2]^+/Ag^+$ . Attention, ces couples mettent en jeu un échange de plusieurs ligands à la fois.



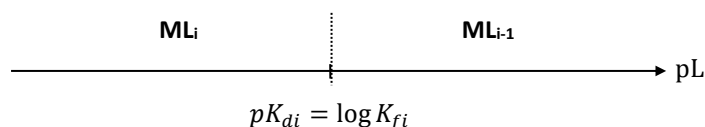
### 2.2. Couple donneur/accepteur successif de ligand

L'attention est cette fois portée sur les équilibres successifs de formation du complexe. Ces équilibres intermédiaires peuvent être vus comme un échange de ligand entre un accepteur (le complexe  $ML_{i-1}$ ) et un donneur (le complexe  $ML_i$ ).

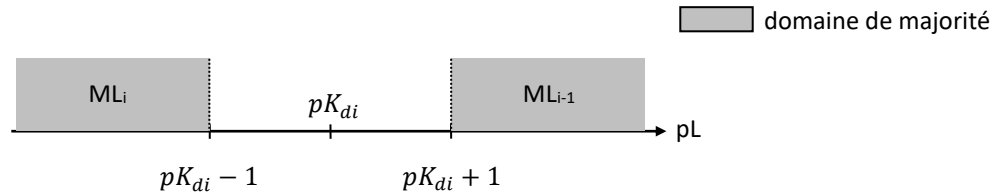


Ce qui permet de définir un couple donneur/accepteur de ligand :  $ML_i/ML_{i-1}$

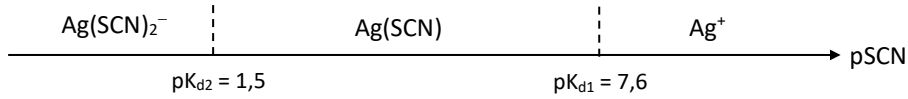
La construction d'un diagramme de prédominance pour un tel couple « successif » a déjà été conduite dans le chapitre « Outils ». Ces couples mettant en jeu un échange d'un seul ligand à la fois, ils peuvent être traités par analogie avec les diagrammes de prédominance acido-basiques.



L'analogie avec les équilibres acido-basiques permet également de faire apparaître des domaines de majorité :



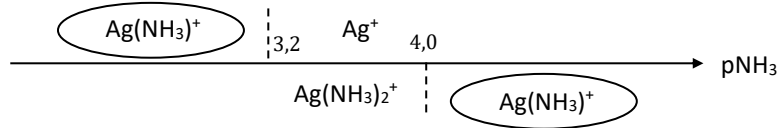
► Exemple 1 : cas des complexes  $[Ag(SCN)_i]^-$  tels que  $pK_{d1} = 7,6$  et  $pK_{d2} = 1,5$



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

► Exemple 2 : cas du complexe  $[Ag(NH_3)_i]^+$  tels que  $pK_{d1} = 3,2$  et  $pK_{d2} = 4,0$

Avec ces données, on obtient le diagramme suivant :

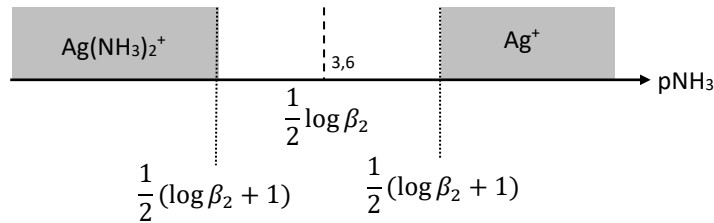


⇒ Les conditions de prédominance d complexe  $Ag(NH_3)^+$  sont incompatibles (domaines disjoints).  $Ag(NH_3)^+$  est donc une espèce **instable** qui réagit sur elle-même pour donner  $Ag^+$  et  $Ag(NH_3)_2^+$  selon :

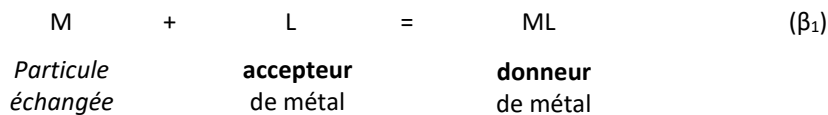


Quand certains  $pK_{di}$  augmentent avec  $i$ , certains complexes intermédiaires sont instables.

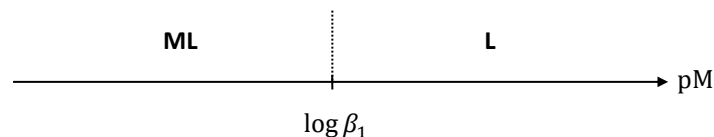
Le diagramme de prédominance réel doit être reconstruit sans le complexe instable. Par conséquent, il faut rechercher la frontière entre les deux seules espèces stables  $Ag(NH_3)_2^+$  et  $Ag^+$  :



Remarque : Dans le cas où deux ligands sont en compétition pour un même ligand, il est utile d'envisager la complexation comme un échange de l'entité métallique. Le couple donneur/accepteur s'écrit alors  $ML/L$ .



La construction d'un diagramme de prédominance pour un tel couple n'a pas été conduite dans le chapitre « Outils ». Mais dans la mesure où seule une entité M est échangée, on peut fonctionner par analogie avec les équilibres acido-basiques.



### 3 – Détermination de la composition finale d'une solution

Ce paragraphe s'intéresse à plusieurs cas. L'important est de s'approprier de la démarche mise en place pour obtenir la composition finale et valider le calcul effectué.

#### 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  $\text{NH}_3$ . 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 de deux centres métalliques pour un même ligand

##### 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  $\text{Y}^{4-}$ ,  $0,010 \text{ mol}$  d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $0,010 \text{ mol}$  d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Déterminer la composition de la solution à l'équilibre chimique.

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

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

La présence (nécessaire) d'un doublet non liant sur les ligands leur confère :

- une réactivité de base au sens de Lewis (capacité à se lier à une espèce présentant une lacune électronique),
- mais également une réactivité en tant que base de Brønsted.

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

##### Exercice d'application 3

50 mL d'une solution de nitrate de fer (III) ( $\text{Fe}^{3+}, 3 \text{NO}_3^-$ ) à la concentration  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 50 mL d'une solution d'acétate de sodium ( $\text{Na}^+, \text{CH}_3\text{COO}^-$ ) à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 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 :  $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$   $\log \beta(\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})^{2+}) = 3,2$

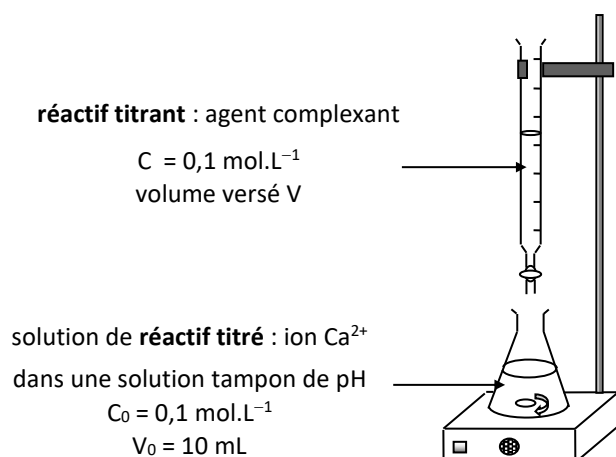
### 4.1. Principe

<b>Définitions</b>	Titrage = méthode de dosage fondée sur la consommation de l'espèce à quantifier. Complexométrique = la transformation mise en jeu est une <b>formation de complexe</b> .
<b>Critères</b>	La réaction support du titrage doit vérifier <u>trois critères</u> : <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Caractère quasi-total</b> : il faut s'assurer que la réaction est capable de consommer quasi-totalement l'espèce à doser. On s'assurera donc que la constante d'équilibre de la formation d'un complexe est très élevée ;</li> <li>• <b>Univoque</b> : L'espèce à titrer ne doit pas être consommée par d'autres réactions que celle avec le réactif titrant ;</li> <li>• <b>Rapide</b> : la quasi-instantanéité de la transformation est nécessaire pour éviter de dépasser l'équivalence.</li> </ul>
<b>Equivalence</b>	Deux manières d'approcher l'équivalence : <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Approche physique</b> : c'est le moment où l'on est parvenu à totalement consommer le composé à doser (= fin de la réaction de dosage).</li> <li>• <b>Approche mathématique</b> : c'est le moment où les quantités de réactif titrant introduit et de composé à titrer initialement dans le bécher vérifient les proportions stœchiométriques de l'équation de réaction de titrage.</li> </ul>
<b>Repérage de l'équivalence</b>	La détection de l'équivalence s'effectue généralement par l'une des trois méthodes suivantes : : <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Potentiométrie</b> : mesure de la différence de potentiel entre une électrode de référence de potentiel constant et une électrode indicatrice. La courbe obtenue présente un saut de potentiel à l'équivalence.</li> <li>• <b>Spectrophotométrie</b> : si le complexe formé est coloré, l'évolution de sa concentration peut être obtenue par mesure de l'absorbance. L'équivalence correspond au moment où l'absorbance s'arrête de croître (on ne produit plus de complexe après l'équivalence).</li> <li>• <b>Colorimétrie</b> : l'équivalence est détectée par le changement de coloration de la solution, dû au virage d'un indicateur coloré introduit.</li> </ul>

### 4.2 Exemple classique : titrage des ions $\text{Ca}^{2+}$

#### a) Présentation

L'espèce à doser est ici l'ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$ . Sa concentration dans les eaux est régulièrement contrôlée car ce cation est impliqué dans la formation de calcaires/tartres pouvant réduire l'efficacité de certaines installations ou certains appareils.



Pour titrer les ions calcium, il convient de choisir un ligand permettant de former un complexe de manière quantitative avec ces ions.

Choix du ligand	
Equation de réaction de la transformation support du titrage	
Constante d'équilibre	
Relation entre quantités de matière à l'équivalence et détermination du volume équivalent	

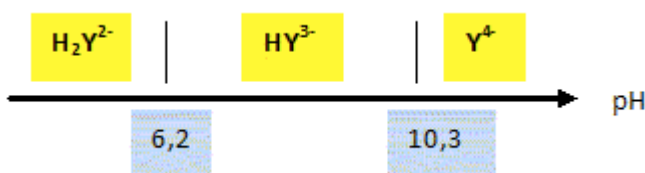
**Doc 2 – Constantes de formation globale de complexes**

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

**b) Nécessité d'une prise en compte du pH imposé par le tampon**

Lors de ce titrage, le pH est maintenu constant par l'intermédiaire d'un tampon de pH constitué d'ammoniac et d'ammonium, espèces conjuguées du couple  $NH_4^+/NH_3$  de  $pK_A = 9,2$ . Le pH imposé par le tampon est de 10.

La forme acido-basique de l'EDTA dépend du pH puisque ce composé est un tétra-acide. A  $pH = 10$ , c'est la forme  $HY^{3-}$  qui prédomine et non la forme  $Y^{4-}$  utilisée plus tôt pour présenter le titrage.



<b>Modification des espèces à prendre en compte pour être cohérent avec le pH imposé (pH = 10)</b>	
<i>Espèce à titrer (bêcher)</i>	
<i>Espèce apportée par la burette</i>	
<i>Espèce formée</i>	
<i>Equation de réaction associée à la formation du complexe</i>	(*)

→ **Prise en compte de l'action du tampon de pH** : une solution tampon ne permet pas la modification du pH en ne permettant pas l'accumulation de protons  $H^+$  dans le milieu. L'équation précédente ne traduit donc que partiellement la transformation ayant lieu lors de ce titrage.

<i>Equation de réaction associée à la formation du complexe en milieu tamponné</i>	(**)
--	------

**Calcul de la constante d'équilibre :**

*Equations de réaction associées aux données :*

*Combinaison linéaire des équations de réaction :*

*Valeur de la constante d'équilibre et commentaire :*

**Remarque :** un rapide calcul montre d'ailleurs que le tampon, au-delà d'empêcher l'accumulation des protons, rend la transformation entre  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HY}^{3-}$  car l'équation de réaction (\*) n'est associée qu'à une constante d'équilibre de  $10^{0.4}$ .

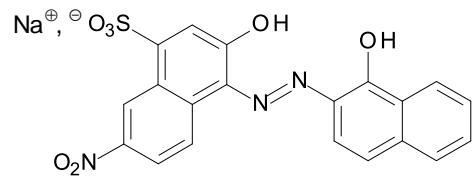
<b>Relation à l'équivalence ?</b>	
-----------------------------------	--

**c) Détection de l'équivalence par colorimétrie**

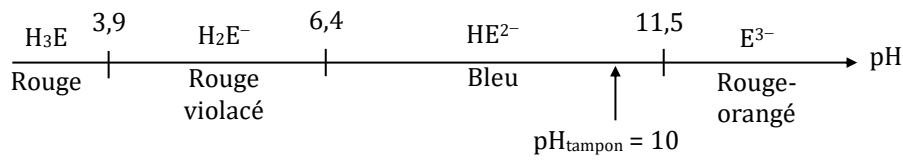
La méthode classique de détection de l'équivalence dans le cas du titrage étudié ici consiste à introduire dans le milieu un indicateur coloré de fin de réaction.

Le NET « Noir Eriochrome T »<sup>®</sup> est le plus utilisé ici.

Le NET présente également plusieurs acidités. La forme complexante de cations est la forme  $\text{E}^{3-}$ .



Noir Ériochrome T (NET), noté  $\text{NaH}_2\text{E}$



Au pH de l'expérience, le NET non lié à un métal est sous forme  $\text{HE}^{2-}$  de couleur bleue. Le complexe  $\text{CaE}^-$  qu'il forme avec les ions calcium est de couleur rouge violacé.

L'indicateur coloré est introduit en petite quantité avant le début du titrage.

**Prévoir le changement de couleur observé à l'équivalence :**



**Doc 3 – Expression de  $pY = -\log [Y^{4-}]$  tout au long du titrage**

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

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

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

$$C_0V_0 = CV_E$$

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

$$x = \frac{V}{V_E} = \frac{CV}{C_0V_0}$$

- **Pour  $x = 0$**

Le bécher ne contient pas d'ions  $Y^{4-}$ . Leur concentration dans le bécher est nulle.  $pY = -\log [Y^{4-}]$  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	$C_0V_0$		$CV$		0
quantités à l'équilibre	$C_0V_0 - CV$		$\varepsilon$		$CV$

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 :

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

soit en passant au logarithme :

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

$$pY = \log \beta + \log \frac{C_0V_0 - CV}{CV}$$

$$pY = 10,7 + \log \frac{1-x}{x}$$

- **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	$C_0V_0$		$CV_{\text{eq}}$		0
quantités à l'équilibre	$\varepsilon$		$\varepsilon$		$CV_{\text{eq}}$

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

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

$$[Y^{4-}][Ca^{2+}] = [Y^{4-}]^2 = \frac{[CaY^{2-}]}{\beta} = \frac{C_0 V_0}{\beta (V_E + V_0)}$$

Soit :

$$pY_{(eq)} = \frac{1}{2} \left( \log \beta - \log \frac{C_0 V_0}{V_E + V_0} \right) = 6$$

- **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	$C_0 V_0$		$CV$		0
quantités à l'équilibre	$\varepsilon$		$CV - C_0 V_0$		$CV_{eq}$

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

$$n(Y^{4-}) = C(V - V_E) = CV - C_0 V_0$$

$$[Y^{4-}] = \frac{CV - C_0 V_0}{V + V_0} = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} (x - 1)$$

$$pY = -\log \left( \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \right) - \log(x - 1)$$

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  $Y$ .

