



## C41 – Stabilité des complexes en solution aqueuse



- Tracer un diagramme de prédominance de complexes en solution
- Déterminer la composition d'une solution mettant en jeu un ou des complexes
- Justifier la stabilité de complexes à ligand polydentate.

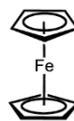
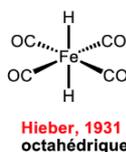
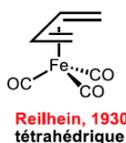
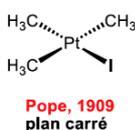
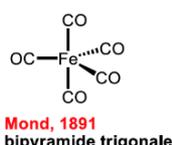
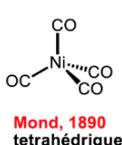
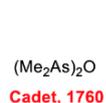
### 1. Qu'est-ce qu'un complexe ?

- **Complexe** : édifice constitué d'un **centre métallique** (voire plusieurs) associé par des **liaisons covalentes** à des atomes ou groupements d'atomes appelés **ligands** (généralement neutres ou anioniques).

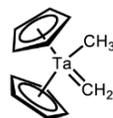
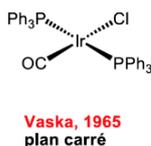
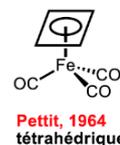


Certains complexes peuvent être constitués par association de cations et d'anions comme c'est le cas dans les sels ioniques. Pour autant, il ne faut surtout pas confondre ces deux types d'associations : la nature des interactions entre entités n'est pas identique :

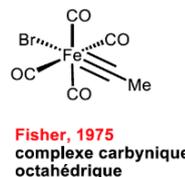
- dans un **précipité** : cations et anions sont associés par des interactions coulombiennes,
- dans un **complexe** : centre métallique et ligand sont associés par des liaisons covalentes.



Kealy/Pauson, 1951  
complexe sandwich  
"linéaire"

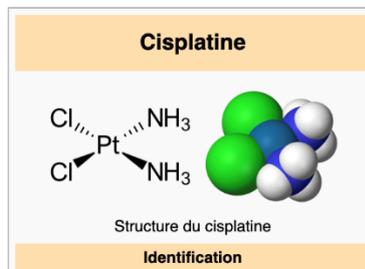


Schrock, 1975  
complexe carbénique  
tétraédrique



*Des géométries et associations fort diverses*

Le **cisplatine**, ou **cis-diamminedichloroplatine(II)**<sup>a</sup> (**CDDP**), est un **complexe** à base de **platine** pouvant être utilisé comme **anticancéreux** administré par **perfusion intraveineuse** pour traiter divers **sarcomes**, **carcinomes** et **lymphomes**, notamment les **cancers du testicule**, **de l'ovaire**, **du col utérin**, **du sein**, **de la vessie**, **des voies aérodigestives supérieures**, **de l'œsophage** et **du poumon**, ainsi que les **mésotéliomes**, les **tumeurs cérébrales** et les **neuroblastomes**<sup>5</sup>. Il appartient à la famille des **sels de platine**, comme le **carboplatine**, le **dicycloplatine** (**en**) et l'**oxaliplatine**. Ces substances sont des **alkylants antinéoplasiques** de l'**ADN**, **inhibant la réplication** et induisant la **mort cellulaire** préférentielle des **cellules cancéreuses**. Elles induisent cependant une **toxicité rénale**<sup>6</sup> pouvant être à l'origine de **nécrose tubulaire aiguë**.



**Un exemple de complexe utilisé comme médicament anti-cancéreux en chimiothérapie**



**Un exemple de complexe utilisé comme agent de contraste en IRM**

• **Caractérisation du ligand :**

- Un ligand possède au moins un doublet qu'il peut partager avec le centre métallique.
- La denticité du ligand est le nombre de atomes par lesquels il peut se lier au centre métallique.

LIGANDS		$C \equiv O$		$Cl^-$
	<i>Monodentate</i>	<i>Monodentate</i>	<i>Monodentate</i>	<i>Monodentate</i>
	<i>Bidentate</i>	<i>Bidentate</i>	<i>Tétradentate</i>	<i>Hexadentate</i>

• **Caractérisation du complexe :**

- L'**indice de coordination** du complexe est le nombre d'atomes de ligands auquel est lié simultanément le centre métallique. L'indice de coordination s'identifie au nombre de ligands seulement si tous les ligands sont monodentates.

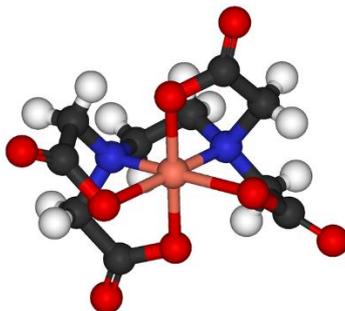
- **Nombre d'oxydation du centre métallique** au sein d'un complexe :

Après avoir opéré une dissociation fictive de l'édifice avec attribution des doublets liants métal-ligand au ligand (car plus électronégatif que le centre métallique), la charge apparaissant sur le centre métallique s'identifie à son nombre d'oxydation.

Si l'on connaît les charges des ligands pris isolément avant fixation au ligand, le nombre d'oxydation du centre métallique s'obtient aisément en considérant que la somme des charges du centre métalliques et des ligands pris isolément, est égale à la charge globale du complexe.

Exemples :

Complexe  $[CuY]^{2-}$  formé de l'ion  $Cu^{2+}$  et du ligand EDTA noté  $Y^{4-}$  :  $NO(Cu) = +II$



Ethylènediaminetétraacétatecuprate(II)

MILIEUX BIOLOGIQUES

**Une chlorophylle :**

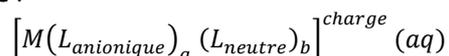
**a** X: CH=CH<sub>2</sub> Y: CH<sub>3</sub>  
**b** X: CH=CH<sub>2</sub> Y: CHO  
**d** X: CHO Y: CH<sub>3</sub>

**Vitamine B12 :**

**Hémoglobine fixant O<sub>2</sub> :**

## Nomenclature des complexes

Écriture chimique normalisée :



Nom systématique :

- **Nombre de ligands** indiqué par préfixe (*di, tri, tétra, penta, hexa*) avant chaque ligand
- **Ligands** :
  - Classés par ordre alphabétique (sans tenir compte des préfixes multiplicatifs)
  - Ligands anioniques : terminaison en « -o »
  - Ligands neutres : nom de la molécule sauf pour eau, monoxyde de carbone, ammoniac
- **Élément métallique** : suivi éventuellement du suffixe « -ate » si le complexe est chargé négativement, puis du nombre d'oxydation de l'élément central en chiffres romains

Ligand	Nom	Ligand	Nom
$H_2O$	<b>aqua</b>	$HO^-$	hydroxo
$NH_3$	<b>ammine</b>	$CN^-$	cyano
$F^-, Cl^-, Br^-, I^-$	fluoro, chloro, bromo, iodo	$SCN^-$	thiocyanato
$NH_2^-$	amido	$CO$	carbonyl



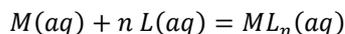
Déterminer l'indice de coordination et le nombre d'oxydation du centre métallique. Nommer ces complexes.

<b>[Fe(CO)<sub>5</sub>]</b>	<i>NO</i>	
	<i>IC</i>	
	<i>Nom</i>	
<b>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup></b>	<i>NO</i>	
	<i>IC</i>	
	<i>Nom</i>	
<b>BH<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<i>NO</i>	
	<i>IC</i>	
	<i>Nom</i>	
<b>[Cu(en)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup></b>	<i>NO</i>	
	<i>IC</i>	
	<i>Nom</i>	
<b>[CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup></b>	<i>NO</i>	
	<i>IC</i>	
	<i>Nom</i>	
<b>[Co(Cl)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl</b>	<i>NO</i>	
	<i>IC</i>	
	<i>Nom</i>	

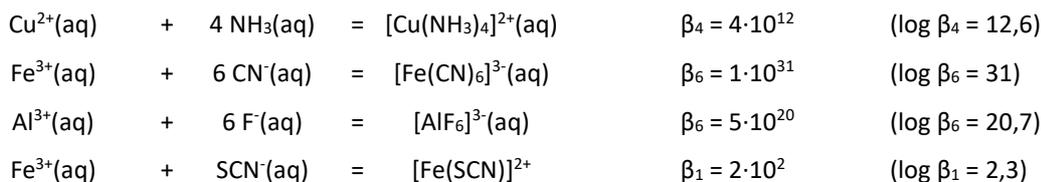
## 2 – Constantes d'équilibre caractéristiques

### Constante de formation globale $\beta_n$ du complexe $ML_n$

Constante d'équilibre associée à l'équation de formation du complexe  $ML_n$  à partir du métal « nu » auquel sont ajoutés simultanément  $n$  ligands



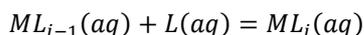
Exemples : (valeurs à 25°C)



En général,  $\beta_n \gg 1$  : les complexes sont des édifices généralement très stables. Leur formation est très favorable.

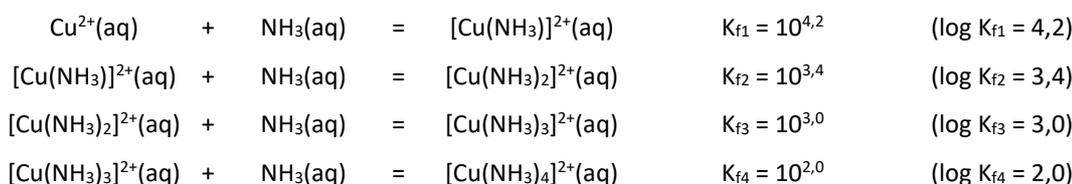
### Constante de formation successive $K_{fi}$ du complexe $ML_i$

Constante d'équilibre associée à l'équation de formation du complexe  $ML_i$  à partir du complexe  $ML_{i-1}$  possédant un ligand de moins auquel est ajouté un ligand



La constante d'équilibre de la réaction inverse est nommée constante de dissociation successive du  $i^{\text{ème}}$  complexe. Elle est parfois notée  $K_{di}$ .

Exemple :

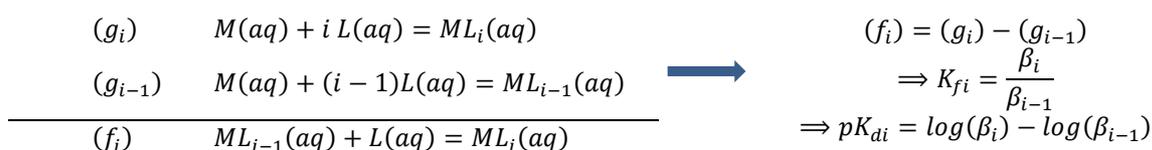
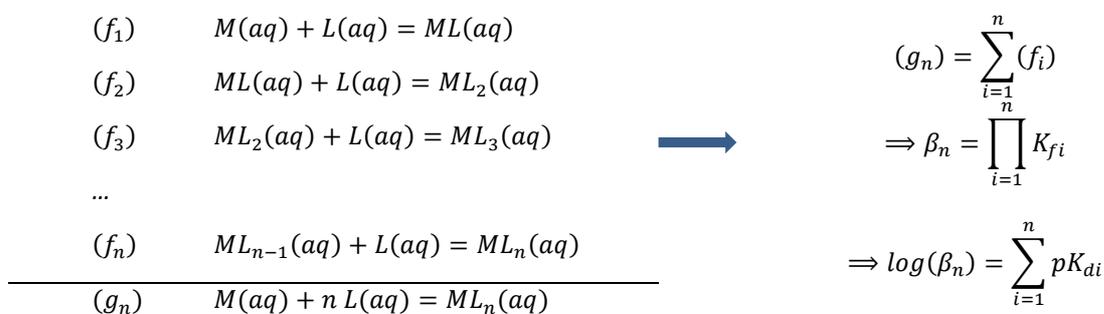
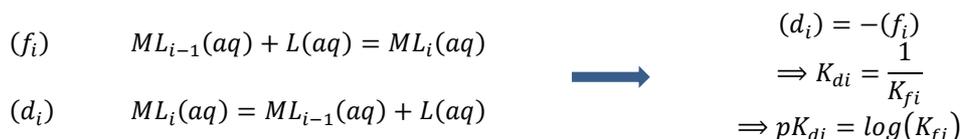


### Relations entre les constantes caractéristiques :

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

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

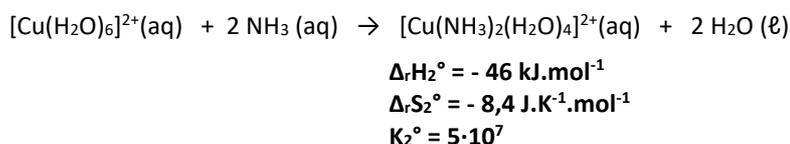
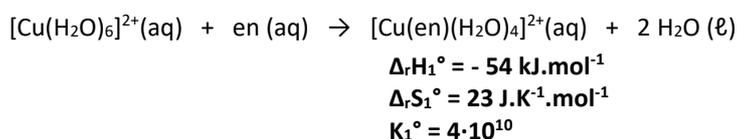
### Justification :



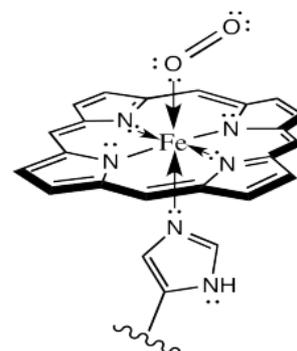
## 3 – Stabilité remarquable des complexes à ligand polydentate : effet chélate

Dans les milieux biologiques, un nombre important de cations métalliques se trouve inclus dans des complexes présentant un ligand polydentate. L'abondance de ces structures provient de 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 contenant un ligand bidentate (éthylènediamine  $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ ), l'autre, un ligand monodentate (ammoniac  $NH_3$ ), en veillant à maintenir un indice de coordination constant.



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



En effet, en première approximation, le terme enthalpique peut être estimé au moyen des énergies des liaisons 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, l'utilisation d'un ligand polydentate entraîne une augmentation du nombre d'entités (passage de 2 entités de « réactifs » à 3 entités de « 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 forte augmentation du nombre de micro-états possibles, ce qui explique la différence d'ordre de grandeur des constantes d'équilibre. Cette situation est connue sous le nom d'**effet chélate**.

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

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

## 4 – Diagrammes de prédominance

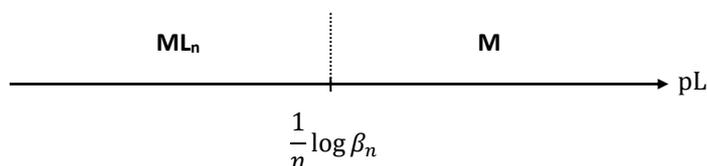
Les diagrammes de prédominance permettent d'identifier, en fonction de la composition du milieu, l'espèce prépondérante. Ces diagrammes s'avèrent particulièrement utiles lorsque plusieurs complexes peuvent être formés à partir d'un centre métallique et d'un ligand donnés.

De manière générale, ces diagrammes servent à valider des hypothèses ou à simplifier des problèmes en limitant les raisonnements aux seules espèces majoritaires.

### 4.1. COUPLE DONNEUR/ACCEPTEUR GLOBAL DE LIGAND

Ce type de diagramme est utile lorsque l'on souhaite déterminer si le centre métallique est essentiellement sous forme libre ou sous forme complexée.

Le diagramme de prédominance dans la situation où la « particule » échangée est le ligand a l'allure suivante :

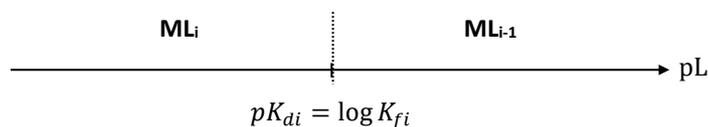


Démontrer ce résultat et l'appliquer au couple  $[Ag(NH_3)_2]^+/Ag^+$  ( $\log \beta_2 = 7,2$  à  $25^\circ C$ ).

Si l'on rajoute de l'ammoniac à une solution de nitrate d'argent, à partir de quelle concentration en ammoniac versé le complexe prédomine-t-il devant le cation libre ?

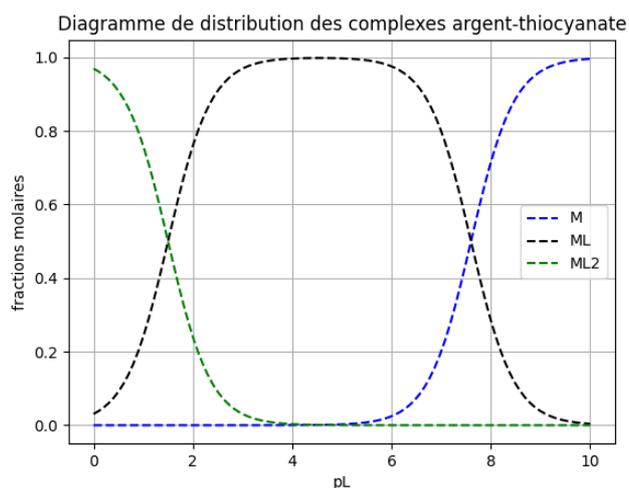
## 4.2. COUPLE DONNEUR/ACCEPTEUR SUCCESSIF DE LIGAND

Lorsque des complexes successifs sont envisagés, alors les couples globaux  $ML_n/M$  ne sont pas forcément pertinents. Dans de telles situations, il convient d'envisager les couples successifs  $ML_i/ML_{i-1}$  dont le diagramme de prédominance est de la forme :



### Complexes argent(I)-thiocyanate

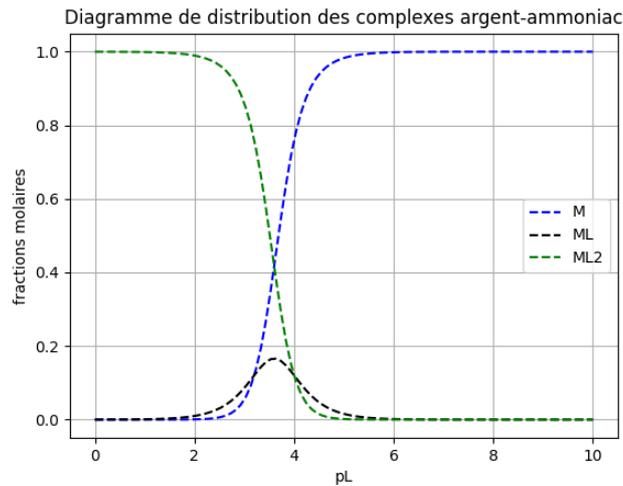
Démontrer ce résultat et l'appliquer aux complexes successifs  $[Ag(SCN)_i]^{(1-i)+}$  de l'argent avec l'ion thiocyanate  $SCN^-$  :  $\log(\beta_1) = 7,6$  et  $\log(\beta_2) = 9,1$ . Peut-on tracer un diagramme de prédominance unifié ? Confronter le diagramme de prédominance aux courbes de distribution ci-dessous.





### Complexes argent(I)-ammoniac

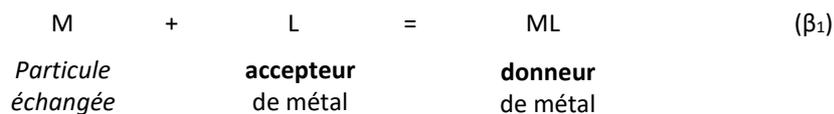
Établir les diagrammes de prédominance successifs des complexes  $[Ag(NH_3)_i]^+$  de l'argent avec l'ammoniac  $NH_3$  :  $\log(\beta_1) = 3,2$  et  $\log(\beta_2) = 7,2$ . Peut-on tracer un diagramme de prédominance unifié ? Confronter le diagramme de prédominance aux courbes de distribution ci-dessous.



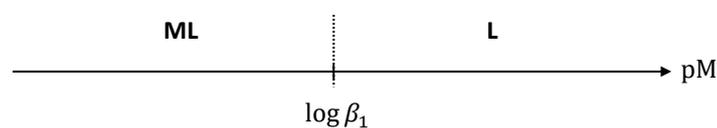
### Comment reconnaître un cas où des complexes intermédiaires sont instables ?

Les complexes intermédiaires sont stables quand les  $pK_{di} = \log(\beta_i) - \log(\beta_{i-1})$  diminuent alors que l'indice  $i$  augmente. Sinon, une augmentation de  $pK_{di}$  est le signe d'une instabilité.

**Remarque :** Dans le cas où deux ligands sont en compétition pour un même centre métallique, il peut être judicieux d'envisager la complexation non pas comme un échange de ligand, mais comme **un échange de l'entité métallique**. Le couple donneur/accepteur s'écrit alors ML/L.



Le diagramme a l'allure suivante :





### Capacité numérique :

Tracer un diagramme de distribution à l'aide d'un langage de programmation.

Lien capytale : <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/4bcd-658553/mln>

```
#IMPORTATION BIBLIOTHEQUES
#=====
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

#SAISIE DES PARAMETRES
#=====
beta1 = 10**7.6
beta2 = 10**9.1

#DEFINITION DES FONCTIONS
#=====
def xM(pL) :
    L = 10**(-pL)
    return 1/(1 + beta1 * L + beta2 * L**2)

def xML(pL) :
    L = 10**(-pL)
    return xM(pL) * beta1 * L

def xML2(pL) :
    return 1 - xM(pL) - xML(pL)

#CREATION D'UNE LISTE D'ABSCISSES
#=====
pL = np.linspace(0,10,100)

#TRACE
#=====
plt.figure()
plt.plot(pL,xM(pL), 'b--',label='M')
plt.plot(pL,xML(pL), 'k--',label='ML')
plt.plot(pL,xML2(pL), 'g--',label='ML2')

plt.grid(True)
plt.title("Diagramme de distribution des complexes argent-thiocyanate")
plt.xlabel('pL')
plt.ylabel("fractions molaires")
plt.legend()
plt.show()
```

## 5 – Détermination de la composition d'une solution à l'équilibre chimique

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) ( $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}), \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ) et  $n_2 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ .

Déterminer la composition de la solution à l'équilibre chimique.

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

$$\log(\beta_1) = 4,1 \quad \log(\beta_2) = 7,6 \quad \log(\beta_3) = 10,6 \quad \log(\beta_4) = 12,6$$

### 3.2. COMPETITION DE DEUX CENTRES METALLIQUES POUR UN MEME 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 STABILITE D'UN COMPLEXE

La présence (nécessaire) d'un doublet non liant sur les ligands confère à ces espèces chimiques :

- une réactivité de base au sens de Lewis (capacité à se lier à une espèce présentant une lacune électronique, mise en jeu dans la formation du complexe),
- mais également une réactivité en tant que base de Brönsted (capacité à fixer un proton).

**Ces deux propriétés sont en compétition. Ainsi, l'introduction d'un acide de Brönsted dans une solution contenant un complexe favorise la dissociation du complexe.**



#### Exercice d'application 3

On dispose de  $100 \text{ mL}$  d'une solution contenant le complexe acétatofer(III)  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})^{2+}$  à la concentration  $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Y 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 :  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$   $\log \beta(\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})^{2+}) = 3,2$

## 6 – Titrages complexométriques

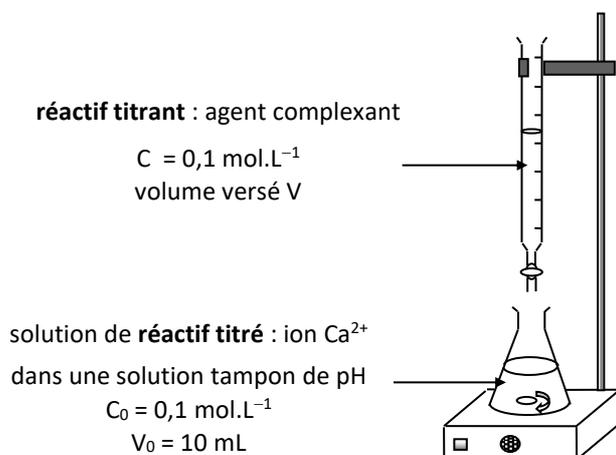
### 6.1. PRINCIPE

<b>Définitions</b>	<p>Titration = méthode de dosage fondée sur une transformation de l'espèce à doser.</p> <p>Complexométrie = la transformation mise en jeu est une <b>formation de complexe</b>.</p>
<b>Critères</b>	<p>La réaction support du titrage doit vérifier <u>trois critères</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Caractère quasi-total</b> : il faut s'assurer que la réaction est suffisamment favorable pour entraîner une consommation quasi-totale de l'espèce à doser. On s'assurera donc que la constante d'équilibre de la formation d'un complexe dans les conditions de réalisation du titrage est très élevée ;</li><li>• <b>Univoque</b> : La transformation de l'espèce à titrer doit être modélisée par une réaction unique mettant en jeu le réactif titrant ;</li><li>• <b>Rapide</b> : le caractère quasi-instantané de la transformation est indispensable pour éviter de dépasser l'équivalence.</li></ul>
<b>Equivalence</b>	<p>Deux manières d'approcher la nature d'une équivalence :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Approche mathématique</b> : c'est le moment où les quantités du réactif titrant (introduit) et de l'espèce à titrer (initialement dans le bécher) vérifient les proportions stœchiométriques de l'équation de réaction support du titrage.</li><li>• <b>Approche chimique</b> : c'est le moment où l'on est parvenu à totalement transformer l'espèce à titrer.</li></ul>
<b>Repérage de l'équivalence</b>	<p>La détection de l'équivalence s'effectue généralement par l'une des trois méthodes suivantes :</p> <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 (potentiel dépendant de la composition de la solution). La courbe présente un saut de potentiel à l'équivalence.</li><li>• <b>Spectrophotométrie</b> : si le complexe formé absorbe dans le visible, l'évolution de sa concentration peut être suivie 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>

## 6.2 EXEMPLE CLASSIQUE : TITRAGE DES IONS $\text{Ca}^{2+}$

### A) PRESENTATION

L'espèce à doser est ici l'ion calcium  $\text{Ca}^{2+}$ . Sa concentration dans les eaux est régulièrement contrôlée pour des questions de potabilité, mais également pour s'assurer du fonctionnement optimal de certains appareils, domestiques ou industriels, qui pourraient souffrir de la formation de calcaire (dispositifs à résistance chauffante notamment).



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

Ligand	$\log(\beta_1)$	$\log(\beta_2)$	$\log(\beta_3)$	$\log(\beta_4)$
Sulfato $\text{SO}_4^{2-}$	2,3			
Thiosulfato $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1,9			
Hydroxo $\text{HO}^-$	1,3			
Ammine $\text{NH}_3$	-0,2	-0,8	-1,6	-2,7
Acétato $\text{H}_3\text{CCOO}^-$	0,5			
Tartrato $(\text{CH}_2\text{COO})_2^{2-}$	1,7			
EDTA $\text{Y}^{4-}$	10,7			



Justifier l'intérêt du ligand EDTA  $\text{Y}^{4-}$  pour le dosage de cations métalliques.

Écrire l'équation de formation du complexe et calculer la valeur de sa constante d'équilibre.

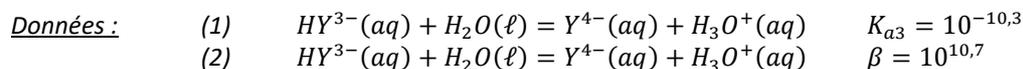
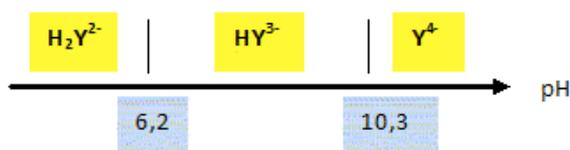


Écrire la relation entre quantités de matière à l'équivalence.  
Déterminer la valeur du volume équivalent attendu.

#### B) NECESSITE D'UNE PRISE EN COMPTE DU pH IMPOSE 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.

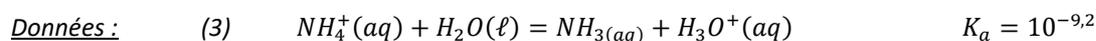
L'EDTA est impliqué dans divers couples acide-base. Selon le pH, celui-ci se répartit sous plusieurs espèces acido-basiques. À  $pH = 10$ , c'est l'espèce  $HY^{3-}$  qui prédomine et non l'ion  $Y^{4-}$  utilisé précédemment dans l'écriture de la réaction support du titrage.



Écrire l'équation de la réaction support du titrage en tenant compte du pH de travail.  
Calculer la valeur de sa constante d'équilibre.

#### Prise en compte de l'action du tampon de pH

Une solution tampon limite les variations de pH en empêchant l'accumulation de l'ion  $H^+$  ou de l'ion  $HO^-$  dans le milieu. L'équation précédente ne modélise donc pas correctement la formation du complexe dans le milieu réactionnel lors de ce titrage.



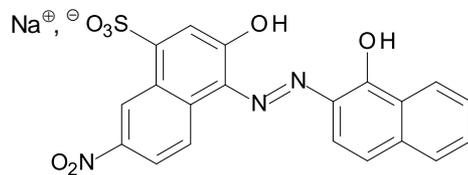


Écrire l'équation de la réaction support du titrage au pH de travail et en milieu tamponné.  
Calculer la valeur de sa constante d'équilibre.  
Justifier l'intérêt de réaliser le titrage en présence d'un tampon ammoniacal.

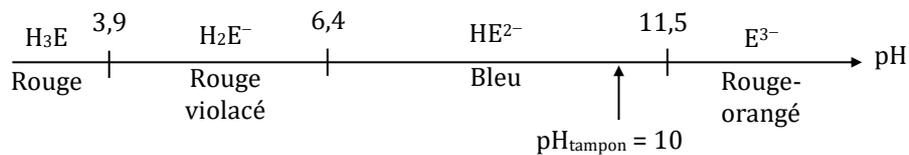
### C) DETECTION DE L'ÉQUIVALENCE PAR COLORIMÉTRIE

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 titrage.

Le *NET* « Noir Eriochrome T »<sup>®</sup> est le plus utilisé ici. Comme l'*EDTA*, le *NET* présente également plusieurs acidités. La forme complexante du cation calcium est l'ion  $E^{3-}$ . Le complexe  $CaE^-$  qu'il forme avec les ions calcium est de couleur rouge violacé.



Noir Ériochrome T (NET), noté  $NaH_2E$



Prévoir le changement de couleur observé à l'équivalence :

Complément : Évolution de la concentration en  $Y^{4-}$  dans le bécher au cours du titrage

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

À l'équivalence, les réactifs sont 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 de la concentration de l'ion 'EDTA dans le bécher pendant le titrage en fonction de la variable  $x$  définie par :

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

Par commodité, on n'exprimera pas ici la concentration  $[Y^{4-}]$  mais son cologarithme (échelle log).

• **Pour  $x = 0$**

Le bécher ne contient pas d'ion  $Y^{4-}$ . Sa concentration dans le bécher est nulle.

$pY = -\log [Y^{4-}]$  n'est pas défini.

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

Avant l'équivalence, l'ion  $Y^{4-}$  est introduit en défaut par rapport à l'ion  $Ca^{2+}$  déjà présent. Le caractère quasi-total de la transformation permet de dresser le tableau d'avancement suivant :

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

Les concentrations à l'équilibre des ions  $Ca^{2+}$  et  $CaY^{2-}$  sont déduites de ce bilan de matière en divisant les quantités de matière par le volume total  $V_T = V_0 + V$ .

Ceci permet d'en déduire la concentration de l'ion  $Y^{4-}$  à l'aide de la relation de Guldberg-Waage :

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

soit en passant au logarithme :

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

$$pY = 10,7 + \log\left(\frac{1-x}{x}\right)$$

• **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  $n = C_0V_0$  du complexe  $CaY^{2-}$ . Ce complexe est en équilibre avec ses 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	$\varepsilon$		$\varepsilon$		$CV_{eq}$

$$[CaY^{2-}]_{equiv} = \frac{C_0 V_0}{V_E + V}$$

$$[Ca^{2+}]_{equiv} = [Y^{4-}]_{equiv} = \varepsilon$$

La concentration en ion  $Y^{4-}$  se détermine à l'aide de la relation de Guldberg-Waage :

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

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

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

Au-delà de l'équivalence, l'ion  $Y^{4-}$  est introduit en excès par rapport à l'ion  $Ca^{2+}$ , qui a été transformé 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 est directement exprimée à l'aide du tableau d'avancement. Sa concentration est dès lors facilement déduite :

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

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

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

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

