

# Équilibre de complexation

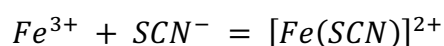
Le transport du dioxygène dans l'organisme, la synthèse chlorophyllienne, l'élimination par certaines lessives des ions calcium présents dans l'eau, la synthèse catalytique de l'éthanal à partir de l'éthylène sont autant d'exemples de réactions dans lesquelles interviennent des complexes. Dans ce chapitre, après avoir défini ce qu'est un complexe et précisé ses caractéristiques structurales et thermodynamiques, nous nous intéresserons plus particulièrement :

- à l'analyse, à partir d'exemples simples, de la composition d'une solution contenant des ions complexes ;
- à la stabilité d'un ion complexe ;
- à l'étude de quelques titrages complexométriques. Comme pour les équilibres acido-basiques, l'étude des phénomènes sera privilégiée et les calculs limités à l'essentiel.

## 1. Équilibres de complexation

### 1.1. Mise en évidence expérimentale, définition

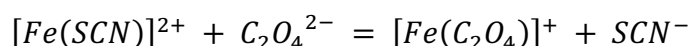
Dans un tube à essai contenant environ 1 mL de solution orangée de chlorure de fer (III) à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , ajoutons quelques gouttes d'une solution incolore de thiocyanate de potassium à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  : la solution reste limpide, mais prend une teinte rouge-sang. Cette teinte est due à l'ion thiocyanatofer (III)  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  formé par la réaction d'équation :



La formule d'un complexe se note entre crochets, la charge éventuelle se plaçant à l'extérieur :



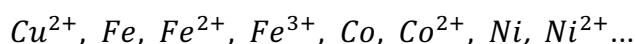
Ajoutons à présent progressivement une solution concentrée incolore d'oxalate de sodium : la coloration rouge disparaît pour laisser place à une teinte vert-pâle due à la présence des ions oxalatofer (III)  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$  résultant de la réaction d'équation :



$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  et  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$  sont des exemples d'ions complexes, aussi appelés composés de coordination.

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un atome ou d'un cation central auquel sont liés des molécules ou des ions appelés ligands.

- L'atome ou l'ion central doit pouvoir accepter des doublets d'électrons, c'est-à-dire posséder des lacunes ; c'est souvent un élément de transition :

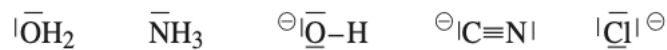


mais les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  peuvent aussi donner des complexes.

- Les ligands sont des molécules ou des ions possédant au moins un doublet d'électrons libres :

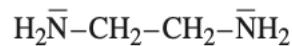


Les ligands liés à l'atome ou à l'ion central par une seule liaison sont des ligands monodentates, c'est le cas de :



Ces espèces mettent en jeu un seul de leurs doublets ; dans le cas de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$ , c'est celui porté par l'atome de carbone.

Les autres sont des ligands polydentates ; c'est le cas de l'éthane-1,2-diamine (ou éthylènediamine), qui est un ligand bidentate :



L'ion éthylènediaminetétraacétate (*E.D.T.A.*), souvent noté  $\text{Y}^{4-}$ , est un ligand hexadentate. Il est utilisé en travaux pratiques pour doser par exemple les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ...

Le nombre de liaisons simples formées par l'atome ou l'ion central avec les ligands est appelé coordinence ou indice de coordination ; il est égal au nombre de ligands entourant l'ion central lorsque ceux-ci sont monodentates.

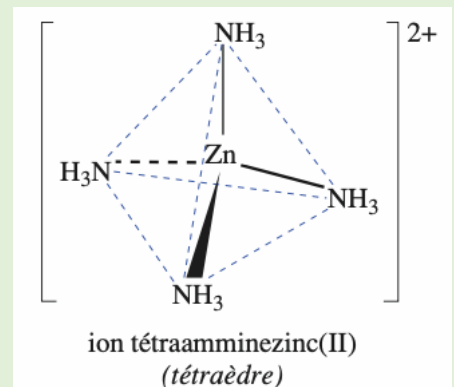
### Exemple :

Zn a pour numéro atomique  $Z = 30$  ;  $\text{Zn}^{2+}$  à  $28 e^-$ .

Le krypton, gaz noble qui suit le zinc à  $36 e^-$ .

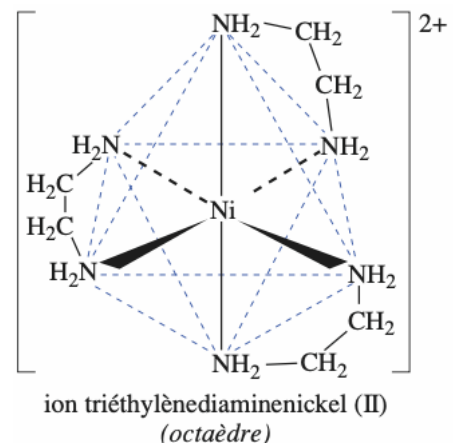
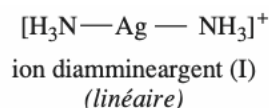
$\text{Zn}^{2+}$  peut donc capter 4 doublets d'électrons : ainsi avec l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , ligand monodentate, il se forme l'ion  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Le zinc a une coordinence de 4.



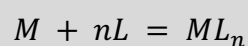
La structure spatiale des complexes dépend de leur stœchiométrie : ils peuvent être linéaires, tétraédriques, plans carrés, bipyramidaux, octaédriques.

Ces structures peuvent souvent être prévues en appliquant la théorie de la *V.S.E.P.R.* et la règle des 18 électrons.



## 1.2. Formation de complexes en solution : constantes caractéristiques

Soit un ion  $M$ , possédant des lacunes d'électrons, et un ligand  $L$ , molécule ou ion, supposons que  $M$  fixe  $n$  ligands  $L$  pour donner  $\text{ML}_n$  suivant l'équation globale :



Dans cet équilibre,  $M$  est un accepteur de ligands  $L$ ,  $\text{ML}_n$  est un donneur de ligands. Il existe une analogie entre le complexe  $\text{ML}_n$ , donneur de ligands  $L$ , et le polyacide  $\text{AH}_n$ , donneur de protons  $\text{H}^+$ .

Aussi peut-on, pour les complexes, définir un couple accepteur-donneur, par exemple :  $M/ML_n$ .

Cette équation peut être caractérisée par une constante d'équilibre, appelée constante globale de formation du complexe ou constante de stabilité, généralement notée  $\beta_n$ . Elle est telle que, à l'équilibre en solution aqueuse diluée :

$$\beta_n = \frac{[ML_n] \cdot c^0{}^n}{[M] \cdot [L]^n}$$

ou plus simplement en exprimant les concentrations en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et avec  $c^0 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  :

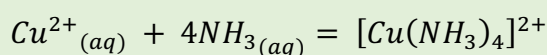
$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

$\beta_n$ , comme toute constante d'équilibre, ne dépend que de la température.

Exemple :

Dans un tube à essai, contenant 0,5 mL de solution de sulfate de cuivre (II) diluée bleue pâle, ajoutons quelques gouttes d'une solution concentrée d'ammoniac et agitions.

La solution prend une teinte bleu-foncée ; celle-ci est due à la formation de l'ion tétraamminecuivre (II)  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  selon la réaction d'équation :



La constante globale de formation  $\beta_4$  de ce complexe s'écrit :

$$\beta_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]^4}$$

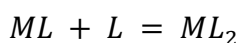
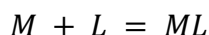
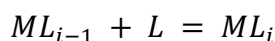
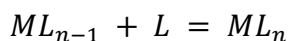
La constante inverse est aussi utilisée ; elle est généralement appelée constante globale de dissociation du complexe et sera, par la suite, notée  $K_d$ .

$$K_d = \frac{1}{\beta_n}$$

et :

$$pK_d = -\log K_d = \log \beta_n$$

Lorsqu'à une solution contenant l'ion central  $M$ , on ajoute progressivement le ligand  $L$ , il peut se former successivement les complexes  $ML$ ,  $ML_2$ ,  $ML_3$ ...  $ML_i$ ...  $ML_n$  selon les équations :


$$\vdots$$

$$\vdots$$


Chacune de ces réactions peut être caractérisée par une constante d'équilibre particulière, appelée constante de formation successive, et telle que, à l'équilibre :

$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] \cdot [L]}$$

Plus  $K_{fi}$  est grand, plus la réaction de formation du complexe  $ML_i$  est quantitative et plus ce complexe est stable.

L'inverse de cette constante, appelée constante de dissociation successive, est également utilisée ; on la note  $K_{di}$  :

$$K_{di} = \frac{1}{K_{fi}}$$

et :

$$pK_{di} = -\log K_{di} = \log K_{fi}$$

-  $\beta_n$  et  $K_{fi}$  d'une part,  $K_d$  et  $K_{di}$  d'autre part, sont liés :

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_{fi}$$

soit :

$$\log \beta_n = \sum_{i=1}^n \log K_{fi}$$

$$K_d = \prod_{i=1}^n K_{di}$$

soit :

$$\log K_d = \sum_{i=1}^n \log K_{di}$$

qu'on écrit plutôt :

$$pK_d = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

- $K_{fk}$  et  $K_{dk}$  peuvent être déterminées à partir de  $\beta_k$  et  $\beta_{k-1}$  :

$$\beta_k = \prod_{i=1}^k K_{fi}$$

$$\beta_{k-1} = \prod_{i=1}^{k-1} K_{fi}$$

d'où :

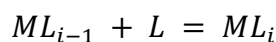
$$K_{fk} = \frac{1}{K_{dk}} = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}}$$

$$\log K_{fk} = pK_{dk} = \log \beta_k - \log \beta_{k-1}$$

### 1.3. Diagramme de prédominance

#### Diagramme de prédominance en fonction de $pL = -\log[L]$

Considérons l'ajout progressif du ligand  $L$  à une solution contenant l'ion central  $M$  et supposons qu'il se forme successivement les complexes  $ML$ ,  $ML_2$ ,  $ML_3$ ...  $ML_i$ ...  $ML_n$ . L'équation de la formation du complexe  $ML_i$ , à partir du précédent s'écrit :



$$K_{fi} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] \cdot [L]}$$

$$\log K_{fi} = -\log[L] + \log \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]}$$

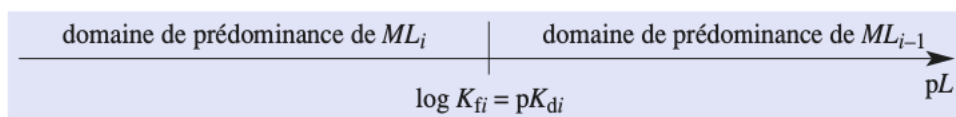
$$-\log[L] = \log K_{fi} - \log \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}]}$$

soit enfin, avec  $pL = -\log[L]$  et  $pK_{di} = \log K_{fi}$  :

$$pL = pK_{di} + \log \frac{[ML_{i-1}]}{[ML_i]}$$

- Lorsque  $pL = pK_{di}$ ,  $[ML_i] = [ML_{i-1}]$
- Lorsque  $pL > pK_{di}$ ,  $[ML_i] < [ML_{i-1}]$ ,  $ML_{i-1}$  est l'espèce prédominante.
- Lorsque  $pL < pK_{di}$ ,  $[ML_i] > [ML_{i-1}]$ ,  $ML_i$  est l'espèce prédominante.

Comme pour les couples acide-base (donneur-accepteur de protons), il est possible de tracer un diagramme de prédominance qualitatif pour les couples donneur- accepteur de ligands en fonction de  $pL = -\log[L]$ .



### Application 1 : Complexes ammoniac-cuivre (II)

Pour les ions complexes  $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$ , les tables donnent :  $\log \beta_1 = 4,1$  ;  $\log \beta_2 = 7,6$  ;  $\log \beta_3 = 10,5$  et  $\log \beta_4 = 12,6$

- 1) Déterminer les constantes de formations successives de ces complexes.
- 2) En déduire le diagramme de prédominance correspondant.

## APPLICATION 1

### Complexes ammoniac-cuivre (II)

Pour les ions complexes  $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$ , les tables donnent :  $\log \beta_1 = 4,1$  ;  $\log \beta_2 = 7,6$  ;  $\log \beta_3 = 10,5$  et  $\log \beta_4 = 12,6$ .

- 1) Déterminer les constantes de formation successives de ces complexes.
- 2) En déduire le diagramme de prédominance correspondant.

1) Pour déterminer  $K_{f1}$ ,  $K_{f2}$ ,  $K_{f3}$  et  $K_{f4}$ , il suffit d'écrire les équations des réactions de formations successives des complexes, d'exprimer les constantes d'équilibres associées et de les relier aux constantes globales :

• pour  $i = 1$  :  $Cu^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)]^{2+}$

$$K_{f1} = \frac{[Cu(NH_3)]^{2+}}{[Cu^{2+}] \cdot [NH_3]} = \beta_1 = 10^{4,1}$$

• pour  $i = 2$  :  $[Cu(NH_3)]^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)_2]^{2+}$

$$K_{f2} = \frac{[Cu(NH_3)_2]^{2+}}{[Cu(NH_3)]^{2+} \cdot [NH_3]} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

soit :  $K_{f2} = 10^{3,5}$

• pour  $i = 3$  :  $[Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)_3]^{2+}$

$$K_{f3} = \frac{[Cu(NH_3)_3]^{2+}}{[Cu(NH_3)_2]^{2+} \cdot [NH_3]} = \frac{\beta_3}{\beta_2}$$

soit :  $K_{f3} = 10^{2,9}$

• pour  $i = 4$  :  $[Cu(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

$$K_{f4} = \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{[Cu(NH_3)_3]^{2+} \cdot [NH_3]} = \frac{\beta_4}{\beta_3}$$

soit :  $K_{f4} = 10^{2,1}$

2) Les frontières des domaines de prédominance sont alors :

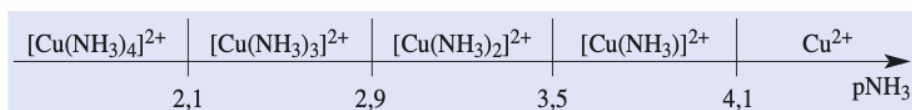
$$pL_1 = pK_{d1} = \log K_{f1} = 4,1$$

$$pL_2 = pK_{d2} = \log K_{f2} = 3,5$$

$$pL_3 = pK_{d3} = \log K_{f3} = 2,9$$

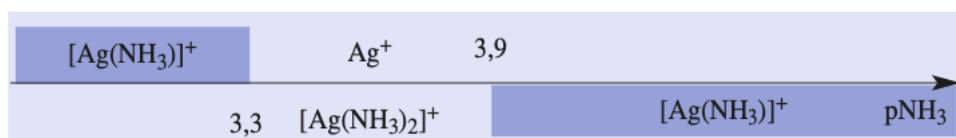
$$pL_4 = pK_{d4} = \log K_{f4} = 2,1$$

D'où le diagramme :

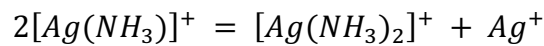


Dans un diagramme de prédominance, plus  $pL$  est grand, plus la concentration en ligand  $L$  est faible et moins l'ion métallique est complexé. C'est pourquoi le domaine de prédominance du cation métallique correspond aux valeurs les plus élevées de  $pL$ .

Lors des réactions entre l'ion  $Cu^{2+}$  et l'ammoniac, les complexes ont des constantes de stabilité ( $K_{fi}$ ) qui décroissent quand  $i$  croît ; ce n'est pas toujours le cas. Ainsi pour les complexes de l'ion  $Ag^+$  avec l'ammoniac, où  $\log K_{f1} = 3,3$  et  $\log K_{f2} = 3,9$ , on a :



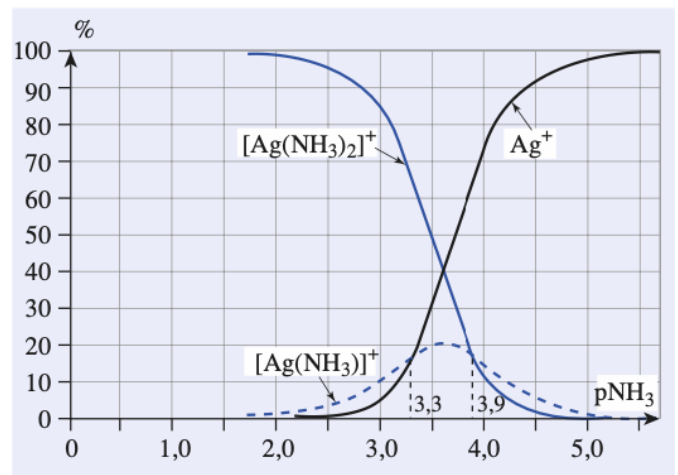
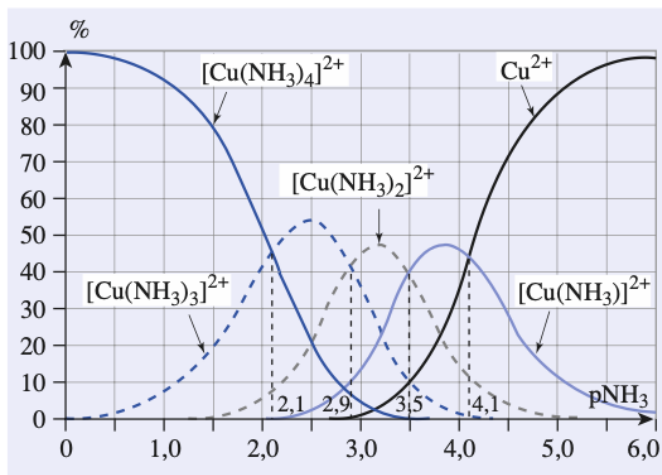
Ce diagramme de prédominance montre que l'ion ammineargent (I)  $[Ag(NH_3)]^+$  présente deux domaines de prédominance disjoints ; il se dismute en ion  $Ag^+$  et  $[Ag(NH_3)_2]^+$  et n'est donc jamais l'espèce prédominante.



$$K^0 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+][Ag^+]}{[[Ag(NH_3)]^+]^2}$$

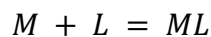
$$K^0 = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+][Ag^+]}{[[Ag(NH_3)]^+]^2} \times \frac{[NH_3]}{[NH_3]}$$

En utilisant à nouveau un logiciel de simulation, il est possible de tracer des diagrammes de distribution des espèces.



### Diagramme de prédominance en fonction de $pM = -\log[M]$

Considérons un cation métallique, noté  $M$ , donnant avec le ligand  $L$  un seul complexe  $ML$  selon la réaction d'équation :



$$K_f = \frac{1}{K_d} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$\log K_f = -\log K_d = \log \frac{[ML]}{[L]} - \log[M]$$

qui peut se réécrire :

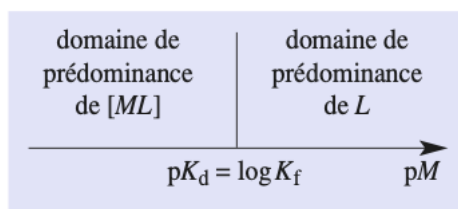
$$-\log[M] = -\log K_d + \log \frac{[L]}{[ML]}$$

soit enfin :

$$pM = pK_d + \log \frac{[L]}{[ML]}$$

- Lorsque  $pM = pK_d$ ,  $[L] = [ML]$
- Lorsque  $pM > pK_d$ ,  $[L] > [ML]$ ,  $L$  est l'espèce prédominante.
- Lorsque  $pM < pK_d$ ,  $[L] < [ML]$ ,  $ML$  est l'espèce prédominante.

Il est possible de tracer un diagramme de prédominance pour des couples donneur- accepteur de cations métalliques en fonction de  $pM = -\log[M] = -\log [M]$ .



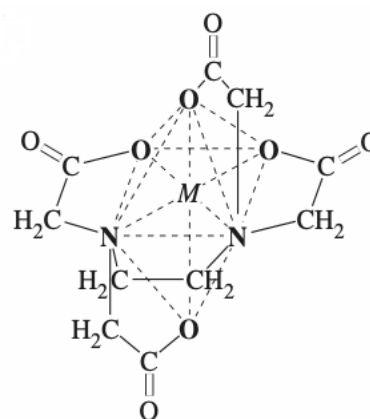
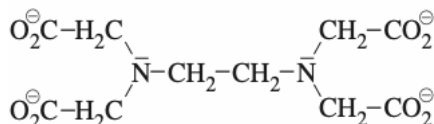
De tels diagrammes sont très utiles pour étudier les complexations compétitives de plusieurs ligands pour un même cation métallique ou certains titrages complexométriques.

## 2. Composition d'une solution siège d'équilibres de complexation

Montrons, sur quelques exemples, comment on détermine la composition à l'équilibre d'une solution à partir des constantes globales de formation des complexes et de la composition initiale.

### 2.1. Formation d'un seul complexe

C'est, par exemple, le cas des complexes formés avec le ligand hexadentate, l'ion *E.D.T.A.*,  $Y^{4-}$ .



L'ion éthylènediaminetétraacétate *E.D.T.A.* est hexadentate ; il se lie au cation central par l'intermédiaire de quatre atomes d'oxygène et deux atomes d'azote.

L'ion complexe formé a une structure octaédrique.

#### Exemple :

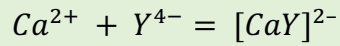
Un litre de solution est préparé par dissolution de  $n_0 = 0,10 \text{ mol}$  de chlorure de calcium et d'une quantité  $n$  d'éthylènediaminetétraacétate de sodium ( $4 \text{ Na}^+ + Y^{4-}$ ).

Quel est, en ne considérant que les réactions de complexation, l'état final de la solution dans les trois cas suivants :

- $n = 0,020 \text{ mol}$  ?
- $n = 0,10 \text{ mol}$  ?
- $n = 0,15 \text{ mol}$  ?

Donnée :  $\log \beta_1 ([CaY]^{2-}) = 10,7$ .

La seule réaction à considérer est la réaction de l'ion  $Ca^{2+}$  avec l'ion  $E.D.T.A.$  d'équation :



de constante  $\beta_1 = 5,0 \cdot 10^{10}$  ; elle est quantitative.

Étudions les trois cas en écrivant des tableaux d'avancement volumique, toutes les concentrations étant en  $mol.L^{-1}$ .

a)  $n_0 > n$ ,  $Ca^{2+}$  est en excès.

|                          | $Ca^{2+}$      | + | $Y^{4-}$        | = | $[CaY]^{2-}$ |
|--------------------------|----------------|---|-----------------|---|--------------|
| $c$ « apportées »        | 0,10           |   | 0,020           |   |              |
| $c$ en cours d'évolution | $0,10 - \xi_v$ |   | $0,020 - \xi_v$ |   | $\xi_v$      |

La réaction étant quantitative, le réactif limitant, ici  $Y^{4-}$ , disparaît quasi totalement, d'où :

$$[[CaY]^{2-}] = \xi_{v, \text{éq}} = 0,020 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [Ca^{2+}] = 0,10 - \xi_{v, \text{éq}} = 0,080 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration de  $Y^{4-}$  se calcule en écrivant, qu'à l'équilibre :  $Q_{\text{éq}} = \beta$ .

$$[Y^{4-}] = \frac{[[CaY]^{2-}]}{\beta[Ca^{2+}]} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{d'où } pY = -\log [Y^{4-}] = 11,3$$

b)  $n_0 = n$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Y^{4-}$  sont en proportions stœchiométriques.

|                          | $Ca^{2+}$      | + | $Y^{4-}$       | = | $[CaY]^{2-}$ |
|--------------------------|----------------|---|----------------|---|--------------|
| $c$ « apportées »        | 0,10           |   | 0,10           |   |              |
| $c$ en cours d'évolution | $0,10 - \xi_v$ |   | $0,10 - \xi_v$ |   | $\xi_v$      |

La réaction étant quantitative, les deux réactifs disparaissent quasi totalement, d'où :

$$[[CaY]^{2-}] = \xi_{v, \text{éq}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

En écrivant, qu'à l'équilibre :  $Q_{\text{éq}} = \beta$ , il vient :

$$[Ca^{2+}] = [Y^{4-}] = \left( \frac{[[CaY]^{2-}]}{\beta} \right)^{1/2} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pY = \frac{1}{2} (\log \beta - \log [[CaY]^{2-}]) = 5,85$$

c)  $n_0 < n$ ,  $Y^{4-}$  est en excès.

|                        |                |   |                |   |              |
|------------------------|----------------|---|----------------|---|--------------|
|                        | $Ca^{2+}$      | + | $Y^{4-}$       | = | $[CaY]^{2-}$ |
| c « apportées »        | 0,10           |   | 0,15           |   |              |
| c en cours d'évolution | $0,10 - \xi_v$ |   | $0,15 - \xi_v$ |   | $\xi_v$      |

La réaction étant quantitative, le réactif limitant, ici  $Ca^{2+}$ , disparaît quasi totalement, d'où :

$$[[CaY]^{2-}] = \xi_{v,eq} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [Y^{4-}] = 0,15 - \xi_{v,eq} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{Soit } pY = -\log [Y^{4-}] = 1,3$$

La concentration de  $Ca^{2+}$  se calcule en écrivant, qu'à l'équilibre :  $Q_{eq} = \beta$ .

$$[Ca^{2+}] = \frac{[[CaY]^{2-}]}{\beta[Y^{4-}]} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le document ci-dessous donne la position, sur un diagramme de prédominance en  $pY = -\log[E.D.T.A.]$ , des 3 solutions étudiées, ce qui permet de vérifier la validité de l'hypothèse relative à la quantitativité de la réaction considérée.

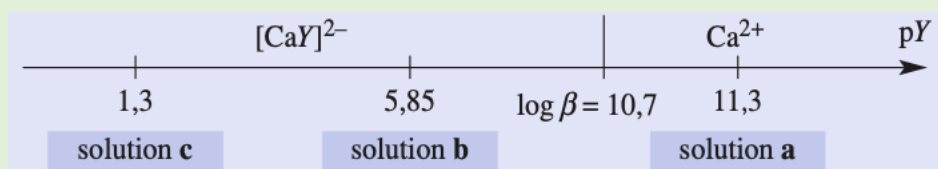


Diagramme de prédominance pour le système  $Ca^{2+} / [CaY]^{2-}$

## 2.2. Formations de plusieurs complexes

Lorsqu'un cation central  $M$  et un ligand  $L$  sont susceptibles de former plusieurs complexes  $[ML_i]$  la composition de la solution à l'équilibre dépend :

- des constantes de formation successives  $K_{fi}$  ;
- des concentrations apportées en cation central  $M$  et en ligand  $L$ .

Suivant les valeurs de  $K_{fi}$  les réactions de formation peuvent être considérées comme successives ou simultanées. Nous admettrons comme pour les réactions acido-basiques que les réactions sont successives si :

$$\Delta \log K_{fi} = \log K_{fi-1} - \log K_{fi} \geq 4 \text{ ou ce qui est équivalent :}$$

$$\Delta pK_{di} = pK_{di-1} - pK_{di} \geq 4$$

## Formations successives de plusieurs complexes

Illustrons ce cas en étudiant les complexes qui se forment entre les ions fer (III)  $Fe^{3+}$  et les ions oxalate  $C_2O_4^{2-}$ .

### Exemple :

On prépare un litre de solution par dissolution de  $n_0 = 0,10 \text{ mol}$  de chlorure de fer (III) et d'une quantité  $n$  d'oxalate de sodium ( $2 Na^+ + C_2O_4^{2-}$ ).

Quel est l'état final de la solution dans les trois cas suivants :

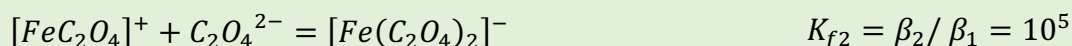
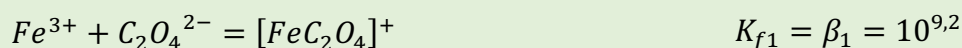
a)  $n = 0,10 \text{ mol}$  ?

b)  $n = 0,20 \text{ mol}$  ?

c)  $n = 0,30 \text{ mol}$  ?

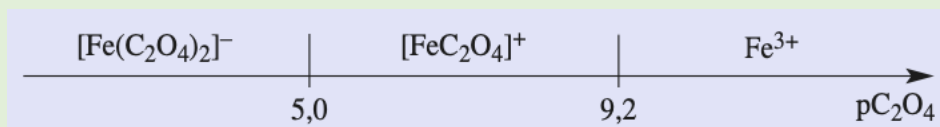
Données :  $\log \beta_1 ([FeC_2O_4]^+) = 9,2$  ;  $\log \beta_2 ([Fe(C_2O_4)_2]^-) = 14,2$

Deux complexes sont susceptibles de se former, selon les réactions successives suivantes d'équation :



$$K_{f1} = \frac{1}{K_{d1}} = \frac{[[FeC_2O_4]^+]}{[Fe^{3+}][C_2O_4^{2-}]} \quad K_{f2} = \frac{1}{K_{d2}} = \frac{[Fe(C_2O_4)_2]^-}{[[FeC_2O_4]^+][C_2O_4^{2-}]}$$

Chacune des réactions est quantitative. D'autre part, vu les rapports des constantes  $K_{fi}$ , nous pouvons, en première hypothèse, considérer que ces réactions sont successives. Étudions la composition de chacun des mélanges en utilisant si nécessaire le diagramme de prédominance des espèces.



Domaines de prédominance des diverses espèces avec :

$$pK_{d1} = -\log K_{d1} = \log K_{f1} = 9,2$$

$$pK_{d2} = -\log K_{d2} = \log K_{f2} = 5,0$$

a)  $n = n_0 = 0,10 \text{ mol}$ , mélange équimolaire.

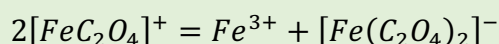
Les réactifs étant en quantités équimolaires, nous pouvons considérer que le complexe  $[FeC_2O_4]^+$  se forme selon la réaction quantitative :

|                          |                |   |                |   |                |
|--------------------------|----------------|---|----------------|---|----------------|
|                          | $Fe^{3+}$      | + | $C_2O_4^{2-}$  | = | $[FeC_2O_4]^+$ |
| $c$ « apportées »        | 0,10           |   | 0,10           |   |                |
| $c$ en cours d'évolution | $0,10 - \xi_v$ |   | $0,10 - \xi_v$ |   | $\xi_v$        |

La réaction étant quantitative, les réactifs disparaissent quasi totalement, d'où :

$$[[FeC_2O_4]^+] = \xi_{v,eq} = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La solution obtenue après la réaction est le siège d'un équilibre traduisant le caractère « amphotère » de l'ion  $[FeC_2O_4]^+$ . Cette réaction de dismutation a pour équation :



de constante :

$$K^0 = \frac{[Fe^{3+}][Fe(C_2O_4)_2]^-}{[[FeC_2O_4]^+]^2} = \frac{K_{f2}}{K_{f1}} = \frac{\beta_2}{\beta_1^2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$$

Les concentrations de  $Fe^{3+}$  et  $[Fe(C_2O_4)_2]^-$  s'en déduisent en remarquant que  $K^0$  est faible, et donc que le complexe est peu dissocié :

$$[Fe^{3+}] = [[Fe(C_2O_4)_2]^-] = \sqrt{K^0 [[FeC_2O_4]^+]^2} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

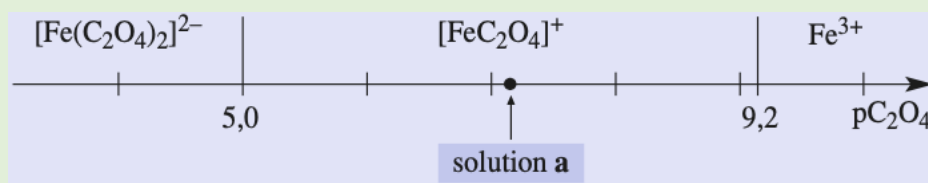
La concentration de  $C_2O_4^{2-}$  se détermine à partir de  $\beta_1$

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{[[FeC_2O_4]^+]}{\beta_1 [Fe^{3+}]} = 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

soit :

$$pC_2O_4 = -\log[C_2O_4^{2-}] = 7,1$$

En positionnant le point représentatif de la solution *a* sur un diagramme de prédominance, nous vérifions la cohérence des hypothèses effectuées.



b)  $n = 0,20 \text{ mol}$

Comme  $n_0(C_2O_4^{2-}) = 2n_0(Fe^{3+})$ , nous pouvons considérer que le complexe  $[Fe(C_2O_4)_2]^-$  se forme grâce à la succession des deux réactions quantitatives et successives.

Bilan après la 1<sup>ère</sup> réaction quantitative :

|                                          | $Fe^{3+}$     | + | $C_2O_4^{2-}$ | = | $[FeC_2O_4]^+$ |
|------------------------------------------|---------------|---|---------------|---|----------------|
| <i>c</i> « apportées »                   | 0,10          |   | 0,20          |   |                |
| <i>c</i> après 1 <sup>ère</sup> réaction | $\varepsilon$ |   | 0,10          |   | 0,10           |

En notant  $\varepsilon$  la concentration des ions  $Fe^{3+}$ , non nulle mais très faible.

Les ions  $C_2O_4^{2-}$ , en excès par rapport aux ions  $Fe^{3+}$  réagissent alors avec les ions  $[FeC_2O_4]^+$ .

Bilan après la 2<sup>nde</sup> réaction quantitative :

|                                     |                |   |                |   |                    |
|-------------------------------------|----------------|---|----------------|---|--------------------|
|                                     | $[FeC_2O_4]^+$ | + | $C_2O_4^{2-}$  | = | $[Fe(C_2O_4)_2]^-$ |
| $c$ après 1 <sup>ère</sup> réaction | 0,10           |   | 0,10           |   |                    |
| $c$ après 2 <sup>nde</sup> réaction | $\varepsilon'$ |   | $\varepsilon'$ |   | 0,10               |

d'où :  $[Fe(C_2O_4)_2]^- = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

Les concentrations de  $C_2O_4^{2-}$  et  $[FeC_2O_4]^+$  se déduisent de cette 2<sup>nde</sup> réaction de constante :

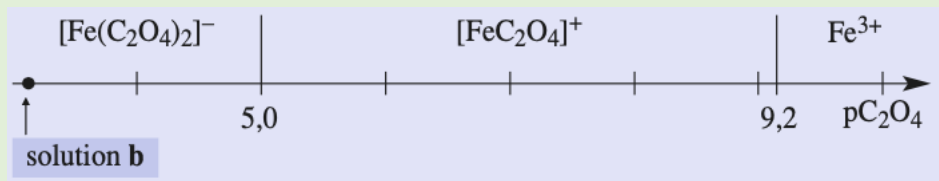
$$K_{f2} = \frac{\beta_2}{\beta_1} = 10^5$$

$$\varepsilon' = [[FeC_2O_4]^+] = [C_2O_4^{2-}] = \sqrt{[[Fe(C_2O_4)_2]^-]/K_{f2}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

soit :

$$pC_2O_4 = -\log[C_2O_4^{2-}] = 3,0$$

En positionnant le point représentatif de la solution *b* sur un diagramme de prédominance, nous vérifions encore la cohérence des hypothèses effectuées.



*c)*  $n = 0,30 \text{ mol.}$

Comme  $n_0(C_2O_4^{2-}) = 3n_0(Fe^{3+})$ , nous pouvons considérer que le complexe  $[Fe(C_2O_4)_2]^-$  est l'espèce prédominante avec :

$$[[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

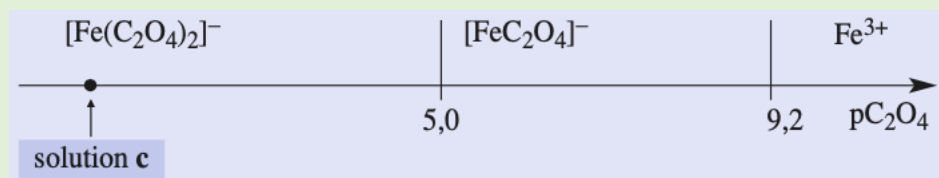
$$[C_2O_4^{2-}] = [C_2O_4^{2-}]_0 - 2[[Fe(C_2O_4)_2]^-] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

soit :

$$pC_2O_4 = 1,0$$

$[Fe^{3+}]$  et  $[FeC_2O_4]^+$  se déterminent en écrivant qu'à l'équilibre  $Q_{1,eq} = K_{f1}$  et  $Q_{2,eq} = K_{f2}$  ; soit  $[[FeC_2O_4]^+] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Fe^{3+}] = 6,3 \cdot 10^{-14} \text{ mol.L}^{-1}$ .

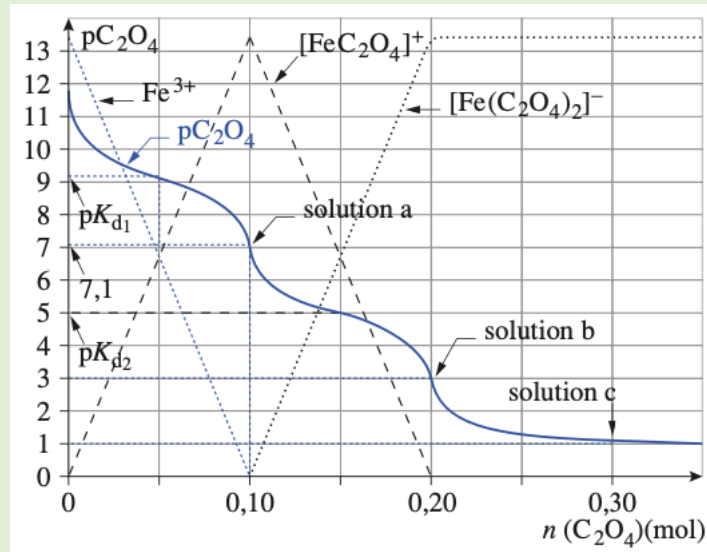
En positionnant le point représentatif de la solution *c* sur un diagramme de prédominance, nous vérifions encore la cohérence des hypothèses effectuées.



Un excès de ligand favorise la formation du complexe de plus fort indice de coordination.

La simulation permet de vérifier les résultats trouvés par le calcul et de confirmer les hypothèses faites :

- Pour  $pC_2O_4 = pK_{d1}$ ,  $[Fe^{3+}] = [FeC_2O_4]^+$
- Pour  $pC_2O_4 = pK_{d2}$ ,  $[FeC_2O_4]^+ = [[Fe(C_2O_4)_2]^-]$



### Formations simultanées de plusieurs complexes

C'est le cas, par exemple, lorsque les réactions de formation des complexes ne sont pas quantitatives et/ou lorsque les constantes de formation successives sont des grandeurs voisines ( $\Delta \log K_{fi} < 4$ ). Illustrons ce cas à l'aide des complexes formés par les ions fer (III) et les ions sulfate.

#### Exemple :

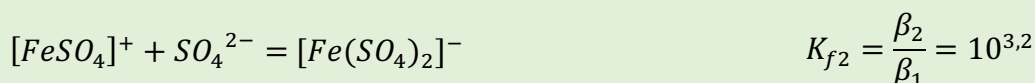
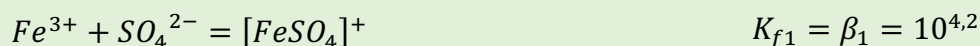
Les ions fer (III)  $Fe^{3+}$  réagissent avec les ions sulfate  $SO_4^{2-}$  pour donner deux complexes :

$[FeSO_4]^+$  ( $\log \beta_1 = 4,2$ ) et  $[Fe(SO_4)_2]^-$  ( $\log \beta_2 = 7,4$ ).

À  $V_1 = 10$  mL de solution de chlorure de fer (III)  $FeCl_3$  de concentration  $C_1 = 0,10$  mol. $L^{-1}$ , on ajoute  $V_2 = 12,5$  mL de solution de sulfate de sodium  $Na_2SO_4$  de concentration  $C_2 = 0,10$  mol. $L^{-1}$ .

Quelle est la composition finale de la solution ?

Deux complexes sont susceptibles de se former selon les réactions suivantes, d'équations :



$$\Delta pK_{di} = pK_{d1} - pK_{d2} = \log K_{f1} - \log K_{f2} = 1$$

Comme  $\Delta pK_{di}$  est inférieur à 4, les deux complexes vont se former simultanément.

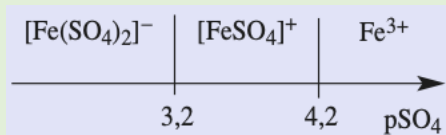


Diagramme de prédominance des espèces.

$$pK_{d1} = \log K_{f1} = 4,2 \text{ et } pK_{d2} = \log K_{f2} = 3,2$$

La composition de la solution se détermine en faisant le bilan de ces deux réactions de formation. Exprimons les concentrations des diverses espèces du système en notant  $\xi_{v1}$  et  $\xi_{v2}$  les avancements volumiques des réactions (1) et (2).

| équation                            | $Fe^{3+}$         | $SO_4^{2-}$                  | $[FeSO_4]^+$          | $[Fe(SO_4)_2]^-$ |
|-------------------------------------|-------------------|------------------------------|-----------------------|------------------|
| $c$ « apportées »                   | $C_1'$            | $C_2'$                       |                       |                  |
| $c$ après 1 <sup>ère</sup> réaction | $C_1' - \xi_{v1}$ | $C_2' - \xi_{v1}$            | $\xi_{v1}$            |                  |
| $c$ en prenant en compte (1) et (2) | $C_1' - \xi_{v1}$ | $C_2' - \xi_{v1} - \xi_{v2}$ | $\xi_{v1} - \xi_{v2}$ | $\xi_{v2}$       |

Avec :  $C_1' = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,044 \text{ mol. L}^{-1}$

$$C_2' = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,056 \text{ mol. L}^{-1}$$

À l'aide des expressions de  $K_{f1}$  et  $K_{f2}$  :

$$K_{f1} = \frac{[[FeSO_4]^+]}{[Fe^{3+}][SO_4^{2-}]}$$

$$K_{f2} = \frac{[[Fe(SO_4)_2]^-]}{[[FeSO_4]^+][SO_4^{2-}]}$$

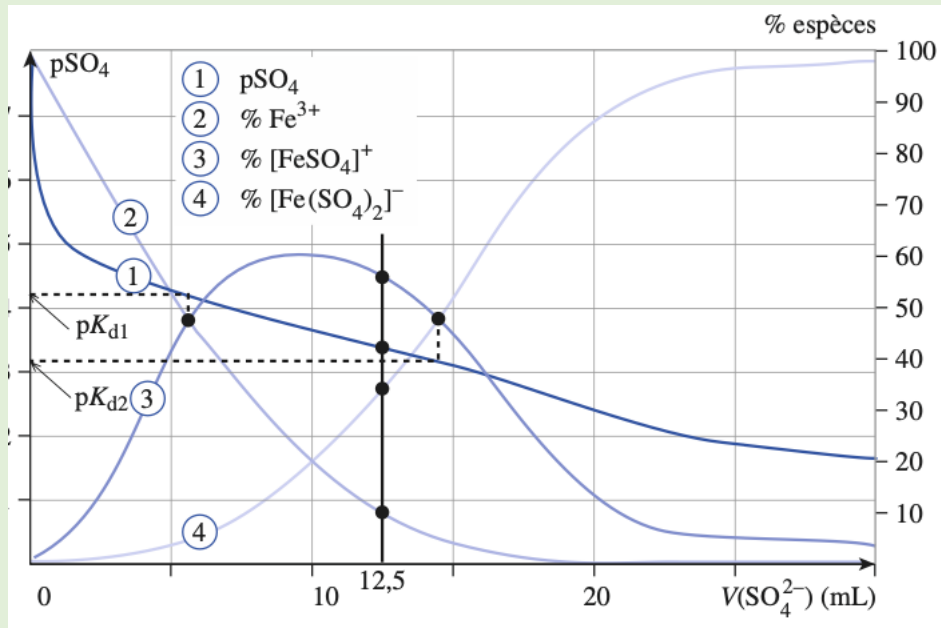
$$K_{f1} = \frac{\xi_{v1, \text{éq}} - \xi_{v2, \text{éq}}}{(C_1' - \xi_{v1, \text{éq}})(C_2' - \xi_{v1, \text{éq}} - \xi_{v2, \text{éq}})}$$

$$K_{f2} = \frac{\xi_{v2, \text{éq}}}{(\xi_{v1, \text{éq}} - \xi_{v2, \text{éq}})(C_2' - \xi_{v1, \text{éq}} - \xi_{v2, \text{éq}})}$$

Il est alors possible d'obtenir un système de deux équations à deux inconnues que l'on résout à l'aide d'une calculatrice ou d'un ordinateur.

Il suffit de tracer, à l'aide d'un logiciel de simulation, les graphes des pourcentages des diverses espèces contenant l'ion fer (III) en fonction du volume de solution de sulfate de sodium, à  $0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ , ajouté à  $10 \text{ mL}$  de solution de chlorure de fer (III), à  $0,10 \text{ mol. L}^{-1}$

Il est alors possible d'identifier, sur le tracé obtenu, la solution S étudiée correspondant à  $V_{SO_4^{2-}} = 12,5 \text{ mL}$  et d'en déterminer la composition.



Sur le graphe nous lisons  $V_{SO_4^{2-}} = 12,5 \text{ mL}$  :

$$-\log[SO_4^{2-}] = 3,4 ; \text{ soit } [SO_4^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\% (Fe^{3+}) = 9 \% ; \% ([FeSO_4]^+) = 57 \% ; \% ([Fe(SO_4)_2]^-) = 34 \% ;$$

La quantité totale de fer III introduite est égale à  $n = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  et le volume totale de la solution est  $V = 22,5 \text{ mL}$  d'où :

$$[Fe^{3+}] = \frac{0,09 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{22,5 \cdot 10^{-3}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

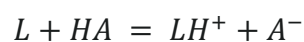
$$[[FeSO_4]^+] = \frac{0,57 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{22,5 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[[Fe(SO_4)_2]^-] = \frac{0,34 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{22,5 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

### 3. Stabilité d'un complexe

Considérons un ion central  $M$  donnant avec le ligand  $L$  un complexe  $[ML_p]$ . Ce complexe peut être totalement ou partiellement détruit :

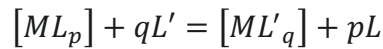
- sous l'action d'un autre ligand  $L'$ , susceptible de donner avec  $M$  un complexe  $[ML'_q]$  plus stable que  $[ML_p]$  ;
- sous l'action d'un autre ion central  $M'$  susceptible de donner avec  $L$  un complexe  $[M'L_r]$  plus stable que  $[ML_p]$  ;
- sous l'action d'un acide  $HA$  susceptible de protoner le ligand  $L$  et donc de provoquer la dissociation du complexe  $[ML_p]$  :



### 3.1. Formation d'un seul complexe

Soit un ion central  $M$  susceptible de donner le complexe  $[ML_p]$  avec le ligand  $L$  de constante globale  $\beta_p$  et le complexe  $[ML'_q]$  avec le ligand  $L'$  de constante globale  $\beta'_q$ .

Si l'on ajoute une solution contenant le ligand  $L'$  à une solution contenant le complexe  $[ML_p]$ , il s'établit l'équilibre :



de constante :

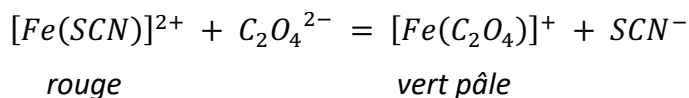
$$K^0 = \frac{\beta'_q}{\beta_p}$$

Si  $K^0$  est nettement supérieur à 1 et si le ligand  $L'$  est introduit en proportions stœchiométriques ou en excès, le complexe  $[ML_p]$  est détruit. Dans le cas contraire, les deux complexes coexistent. Des diagrammes de prédominance en fonction de  $pM$  facilitent l'étude de tels systèmes.

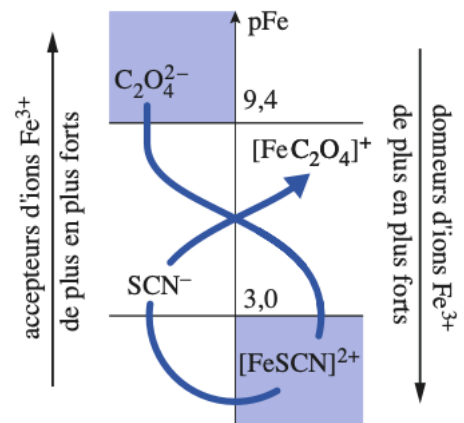
Reprenons l'exemple du paragraphe 1.1.

L'ion  $Fe^{3+}$  donne avec les ions oxalate  $C_2O_4^{2-}$  un complexe plus stable que celui qu'il donne avec l'ion thiocyanate  $SCN^-$ .

La réaction d'équation :



a une constante  $K^0 = 10^{(9,4-3,0)} = 2,5 \cdot 10^6$  très supérieure à 1.



#### Application 2 : Complexes de l'ion magnésium $Mg^{2+}$

L'ion magnésium  $Mg^{2+}$  donne avec l'ion oxinate, noté  $Ox^-$ , un complexe  $[MgOx]^+$  ( $\log \beta = 4,7$ ) et avec l'ion E. D. T. A. noté  $Y^{4-}$ , un complexe  $[MgY]^{2-}$  ( $\log \beta' = 8,7$ ).

À 10,0 mL de solution contenant l'ion oxinatomagnésium (II)  $[MgOx]^+$  à 0,20 mol.  $L^{-1}$ , on ajoute 10,0 mL de solution d'E. D. T. A. 0,20 mol.  $L^{-1}$ . Déterminer la composition de la solution.

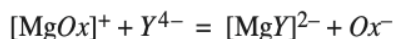
## APPLICATION 2

### Complexes de l'ion magnésium $Mg^{2+}$

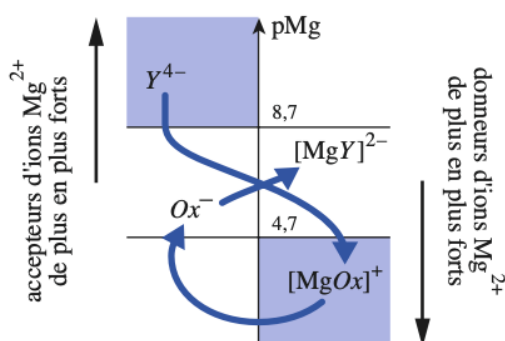
L'ion magnésium  $Mg^{2+}$  donne avec l'ion oxinate, noté  $Ox^-$ , un complexe  $[MgOx]^+$  ( $\log \beta = 4,7$ ) et avec l'ion E.D.T.A., noté  $Y^{4-}$ , un complexe  $[MgY]^{2-}$  ( $\log \beta' = 8,7$ ).

À 10,0 mL de solution contenant l'ion oxinatomagnésium (II)  $[MgOx]^+$  à  $0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , on ajoute 10,0 mL de solution d'E.D.T.A. à  $0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Déterminer la composition de la solution.

La réaction prépondérante est la réaction entre l'ion oxinatomagnésium (II) et l'ion E.D.T.A.  $Y^{4-}$  (doc. 19) :

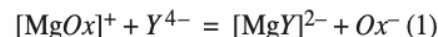


de constante  $K^0$  :  $K^0 = \beta' / \beta = 1,0 \cdot 10^4$



**Doc. 19** Un diagramme de prédominance tracé en fonction de  $pMg$  permet de retrouver le sens d'évolution du système. L'ion  $Y^{4-}$  donne avec  $Mg^{2+}$  un complexe plus stable que l'ion  $Ox^-$ , c'est le plus fort accepteur d'ions  $Mg^{2+}$  des deux ligands en compétition.

Faisons le bilan de cette réaction qui est quantitative en n'oubliant pas la dilution qui se produit lors du mélange :



|                                           |               |               |      |      |
|-------------------------------------------|---------------|---------------|------|------|
| c « apportées »<br>(mol.L <sup>-1</sup> ) | 0,10          | 0,10          | -    | -    |
| c à l'équilibre<br>(mol.L <sup>-1</sup> ) | $\varepsilon$ | $\varepsilon$ | 0,10 | 0,10 |

$$d'où : [[MgY]^{2-}] = [Ox^-] = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$et : [[MgOx]^+] = [Y^{4-}] = \left( \frac{[[MgY]^{2-}] \cdot [Ox^-]}{K^0} \right)^{1/2} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

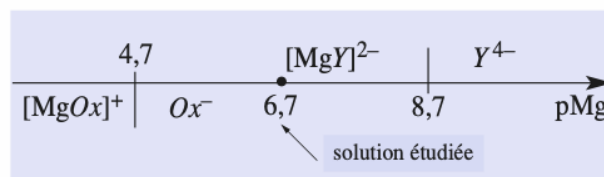
La concentration en ion  $Mg^{2+}$  peut se déterminer à l'aide de la constante de formation de l'un ou l'autre des deux complexes ; par exemple :

$$[Mg^{2+}] = \left( \frac{[[MgOx]^+]}{\beta \cdot [Ox^-]} \right)^{1/2} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

soit :

$$pMg = 6,7$$

En reportant, sur un diagramme de prédominance en  $pMg = -\log [Mg^{2+}]$ , le point représentatif de la solution, nous vérifions la validité des résultats obtenus et donc de l'hypothèse retenue (doc. 20).

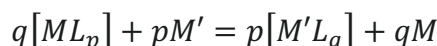


**Doc. 20** Les ions  $[MgY]^{2-}$  et  $Ox^-$  sont les espèces prédominantes de la solution à l'équilibre.

### 3.2. Compétition de plusieurs cations centraux pour un même ligand

Soit un ligand  $L$ , susceptible de donner le complexe  $[ML_p]$  avec l'ion central  $M$  de constante globale  $\beta_p$ , et le complexe  $[M'L_q]$ , avec l'ion central  $M'$  de constante globale  $\beta'_q$ .

Si l'on ajoute une solution contenant l'ion central  $M'$  à une solution contenant le complexe  $[ML_p]$ , il s'établit l'équilibre :



de constante :

$$K^0 = \frac{(\beta'_q)^p}{(\beta_p)^q}$$

Si  $K^0$  est nettement supérieur à 1 et si l'ion central  $M'$  est introduit en proportions stœchiométriques ou en excès, le complexe  $[ML_p]$  est détruit. Dans le cas contraire, les deux complexes coexistent. Des diagrammes de prédominance en fonction de  $pL$  facilitent l'étude de tels systèmes.

### Application 3 : Complexes de l'ion E.D.T.A. $Y^{4-}$

L'ion E.D.T.A.  $Y^{4-}$  donne des complexes avec l'ion calcium ( $\log \beta ([CaY]^{2-}) = 10,6$ ) et avec l'ion magnésium ( $\log \beta' ([MgY]^{2-}) = 8,7$ ).

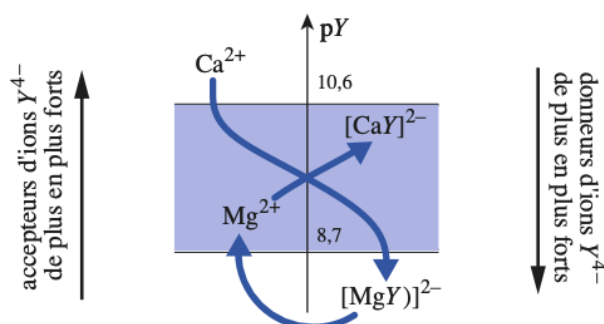
À 10,0 mL de solution contenant le complexe  $[MgY]^{2-}$  à  $0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , on ajoute 10,0 mL de solution de chlorure de calcium à  $0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Quelle est la composition de la solution à l'équilibre ?

## APPLICATION 3

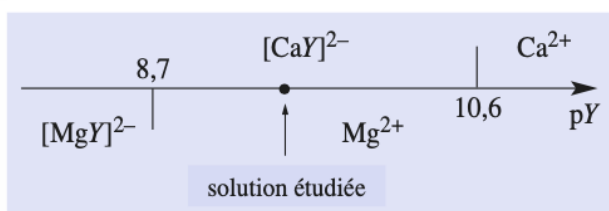
### Complexes de l'ion E.D.T.A. $Y^{4-}$

L'ion E.D.T.A.  $Y^{4-}$  donne des complexes avec l'ion calcium ( $\log \beta ([CaY]^{2-}) = 10,6$ ) et avec l'ion magnésium ( $\log \beta' ([MgY]^{2-}) = 8,7$ ).

À 10,0 mL de solution contenant le complexe  $[MgY]^{2-}$  à  $0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , on ajoute 10,0 mL de solution de chlorure de calcium à  $0,20 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Quelle est la composition de la solution à l'équilibre ?



**Doc. 22** L'ion  $Ca^{2+}$  donne avec  $Y^{4-}$  un complexe plus stable que l'ion  $Mg^{2+}$ , c'est le plus fort accepteur d'ions  $Y^{4-}$  des deux cations en compétition.



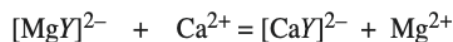
**Doc. 23** Les ions  $[CaY]^{2-}$  et  $Mg^{2+}$  sont les espèces prédominantes de la solution à l'équilibre.

La réaction qui se produit est la réaction entre le complexe  $[MgY]^{2-}$  et l'ion calcium (doc. 22) :



de constante de réaction  $K^0 = \beta / \beta' = 10^{1,9} = 79$  ; la réaction n'est pas quantitative.

Déterminons la composition du système correspondant en n'oubliant pas la dilution qui se produit lors du mélange.



$c$  « apportées » ( $\text{mol} \cdot L^{-1}$ ) :

$$0,10 \quad 0,10$$

$c$  à l'équilibre ( $\text{mol} \cdot L^{-1}$ ) :

$$0,10 - \xi_{V,eq} \quad 0,10 - \xi_{V,eq} \quad \xi_{V,eq} \quad \xi_{V,eq}$$

$$\text{À l'équilibre : } Q_{eq} = K^0 = \frac{\xi_{V,eq}^2}{(0,10 - \xi_{V,eq})^2}$$

$$\text{d'où : } \xi_{V,eq} = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{soit : } [[CaY]^{2-}] = [Mg^{2+}] = 9,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{et : } [[MgY]^{2-}] = [Ca^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

La concentration en ion  $Y^{4-}$  se détermine à l'aide de la constante de formation de l'un des complexes, par exemple :

$$[Y^{4-}] = \frac{[[MgY]^{2-}]}{\beta' \cdot [Mg^{2+}]} = \frac{10^{-8,7}}{9} = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\text{soit : } pY = 9,65$$

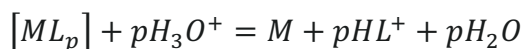
En reportant, sur un diagramme de prédominance en  $pY = -\log [Y^{4-}]$ , le point représentatif de la solution, il est possible de vérifier la validité des résultats obtenus et donc de l'hypothèse retenue (doc. 23).

### 3.3. Compétition d'un ion métallique et de l'ion oxonium pour un ligand

Soit un ligand  $L$ , susceptible de donner le complexe  $[ML_p]$  avec l'ion central  $M$  de constante globale  $\beta_p$ .

Le ligand  $L$  possède nécessairement un doublet non liant ; c'est donc une base susceptible de fixer un proton. C'est la base conjuguée de l'acide faible  $LH^+$  de constante  $K_A$ .

Si l'on ajoute une solution d'acide fort à une solution contenant le complexe  $[ML_p]$ , il s'établit l'équilibre :



de constante :

$$K^0 = \frac{1}{\beta_p(K_A)^p}$$

Si  $K^0$  est nettement supérieur à 1 et si l'acide fort est introduit en proportions stœchiométriques ou en excès, le complexe  $[ML_p]$  est détruit. Dans le cas contraire, les différentes espèces coexistent.

#### *Application 4 : Dissociation du complexe $[CeF]^{2+}$ en milieu acide*

À  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de fluorure de sodium  $NaF$  à  $C_1 = 0,20 \text{ mol. L}^{-1}$ , on ajoute  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de sulfate de cérium (III)  $Ce_2(SO_4)_3$  à  $C_2 = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$ .

À la solution obtenue, on ajoute sans dilution une quantité  $n$  d'acide chlorhydrique  $HCl$  jusqu'à ce que 50 % du cérium (III) soit complexé.

- 1) Déterminer les concentrations de  $Ce^{3+}$ ,  $F^-$ ,  $[CeF]^{2+}$  dans la solution avant l'ajout de l'acide chlorhydrique.
- 2) Déterminer ces mêmes concentrations après l'ajout de l'acide chlorhydrique.
- 3) En déduire le  $pH$  de la solution et la valeur de  $n$ .

Donnée :  $\log \beta ([CeF]^{2+}) = 4,1$  ;  $pK_A (HF / F^-) = 3,2$ .

# APPLICATION 4

## Dissociation du complexe $[\text{CeF}]^{2+}$ en milieu acide

À  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de fluorure de sodium  $\text{NaF}$  à  $C_1 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on ajoute  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  de solution de sulfate de cérium (III)  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  à  $C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

À la solution obtenue, on ajoute sans dilution une quantité  $n$  d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  jusqu'à ce que 50 % du cérium (III) soit complexé.

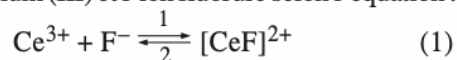
1) Déterminer les concentrations de  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $[\text{CeF}]^{2+}$  dans la solution avant l'ajout de l'acide chlorhydrique.

2) Déterminer ces mêmes concentrations après l'ajout de l'acide chlorhydrique.

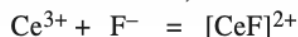
3) En déduire le pH de la solution et la valeur de  $n$ .

**Données :**  $\log \beta([\text{CeF}]^{2+}) = 4,1$  ;  $\text{p}K_A(\text{HF} / \text{F}^-) = 3,2$ .

1) Lors du mélange de  $V_1$  et  $V_2$ , il se produit une réaction entre l'ion cérium (III) et l'ion fluorure selon l'équation :



de constante de réaction  $\beta = 10^{4,1} = 1,3 \cdot 10^4$ . La réaction est quantitative ; faisons le bilan de cette réaction. En tenant compte de la dilution, il vient :



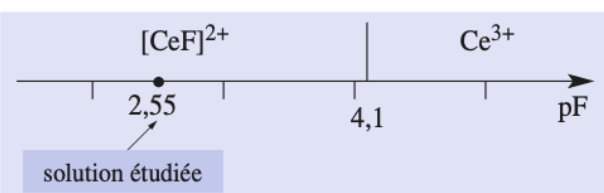
|                                                        |               |               |      |
|--------------------------------------------------------|---------------|---------------|------|
| $c$ « apportées » ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 0,10          | 0,10          |      |
| $c$ à l'équilibre ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | $\varepsilon$ | $\varepsilon$ | 0,10 |

À l'équilibre :  $[\text{CeF}]^{2+} = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et :  $\varepsilon = [\text{Ce}^{3+}] = [\text{F}^-] = \left( \frac{[\text{CeF}]^{2+}}{\beta} \right)^{1/2}$

soit :  $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{F}^-] = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

c'est-à-dire :  $\text{pF} = -\log [\text{F}^-] = 2,55$  (doc. 24)



**Doc. 24** L'ion  $[\text{CeF}]^{2+}$  est l'espèce prédominante de la solution à l'équilibre.

2) L'ajout d'acide chlorhydrique provoque la protonation de l'ion fluorure ce qui déplace l'équilibre ci-dessus dans le sens inverse ou sens 2 et provoque la dissociation du complexe. L'équation de cette réaction s'écrit :



Sa constante vaut :

$$K^0 = 1 / (\beta \cdot K_A) = 0,13$$

La réaction n'est pas quantitative, cependant l'ajout d'un excès d'acide chlorhydrique déplace cet équilibre dans le sens 1.

Lorsque 50 % d'ions cérium (III) sont complexés :

$$[\text{Ce}^{3+}] = [[\text{CeF}]^{2+}] = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le système se situe à la frontière entre ces deux espèces et  $\text{pF} = \text{p}K_d = \log \beta = 4,1$ .

Soit :  $[\text{F}^-] = 10^{-4,1} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3) En écrivant la conservation de l'élément fluor, il vient :

$$[\text{HF}] = [\text{F}^-]_0 - [\text{F}^-] - [[\text{CeF}]^{2+}] = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le pH de la solution se détermine à l'aide de la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left( \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]}\right)$$

soit :  $\text{pH} = 0,40$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

•  $n$  est la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , introduits dans la solution :

$$\begin{aligned} n &= n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{introduits}} \\ &= n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ayant réagi selon (2)}} + n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{libre}} \end{aligned}$$

d'où :  $n = n(\text{HF}) + n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{libre}}$

soit :  $n = (V_1 + V_2) ([\text{HF}] + [\text{H}_3\text{O}^+])$

d'où :  $n = 9,0 \text{ mmol}$

## 4. Titrages complexométriques

Comme les titrages acido-basiques, les titrages complexométriques seront plus particulièrement étudiés en travaux pratiques. Dans ce paragraphe, nous allons présenter un exemple très classique de titrage complexométrique.

La réaction de complexation mise en jeu pour le titrage doit être unique, c'est la raison pour laquelle les systèmes où ne peuvent se former qu'un seul complexe sont les plus souvent utilisés.

Cette réaction doit être également quantitative et rapide.

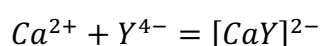
La fin de la réaction de titrage ou équivalence est le plus souvent déterminée à l'aide d'indicateurs colorés spécifiques. Ce sont généralement des couples ligand- donneur de ligand,  $L'/ML'$ , dont les deux formes ont des teintes différentes.

L'ion  $E.D.T.A.$   $Y^{4-}$ , donnant avec de très nombreux cations métalliques, des complexes dont la réaction de formation répond à ces critères, est souvent utilisé pour des titrages complexométriques ; aussi allons-nous étudier le titrage d'une solution d'ion calcium par une solution d' $E.D.T.A.$

### 4.1. Principe du titrage, conséquences

Une solution d' $E.D.T.A.$ , de concentration  $C_1$  connue, est ajoutée à la burette à un volume précis  $V_2$  de solution contenant des ions calcium à la concentration  $C_2$  à déterminer.

La réaction de titrage peut être schématisée par l'équation :

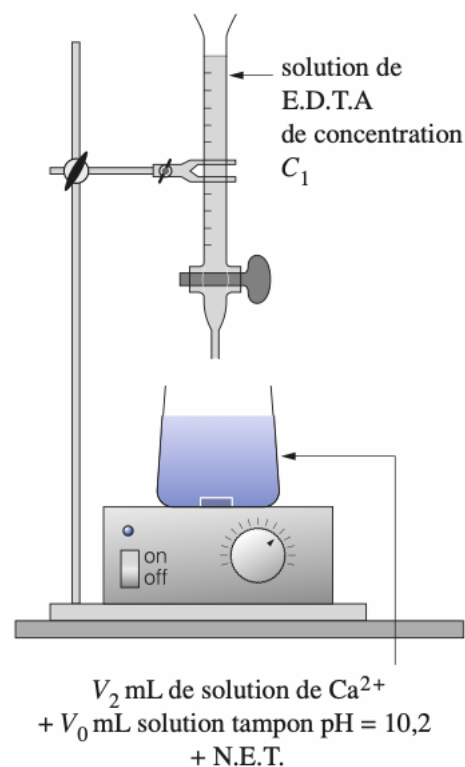


sa constante valant  $K^0 = \beta = 10^{10,6} = 4,0 \cdot 10^{10}$ , elle est quantitative.

À l'équivalence :

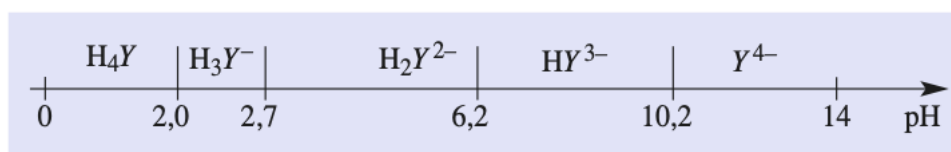
$$n_0(Ca^{2+}) = n(Y^{4-})_E$$

$$C_2 V_2 = C_1 V_E$$



Les réactifs et produits de la réaction de titrage étant incolores, un indicateur de fin de réaction, ici le noir ériochrome T ( $N.E.T.$ ), est nécessaire pour repérer l'équivalence.

L' $E.D.T.A.$ , ou ion éthylènediaminetétraacétate  $Y^{4-}$ , est une tétrabase correspondant au tétraacide  $H_4Y$  de  $pK_{Ai} = 2,0 ; 2,7 ; 6,2$  et  $10,2$



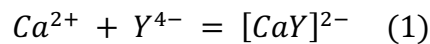
Afin que le titrage ne soit pas perturbé par d'éventuelles réactions acido-basiques auxquelles participerait l'ion  $Y^{4-}$ , la solution dosée est tamponnée.

L'efficacité de l'indicateur coloré dépend du  $pH$  de la solution dosée, l'expérience montre que c'est au voisinage de  $pH = 10$  que le titrage est le plus précis. Nous admettrons, pour simplifier, que la solution est tamponnée à  $pH = pK_{A4} = 10,2$ . Un mélange ion ammonium-ammoniac  $NH_4^+ / NH_3$  est généralement utilisé pour réaliser la solution tampon.

Remarque :

La solution titrante d'E.D.T.A. est préparée au laboratoire à partir du composé solide  $Na_2H_2Y$  beaucoup plus soluble que  $Na_4Y$ . Cependant à  $pH = 10,2$  la solution titrante est un mélange équimolaire d'ions  $Y^{4-}$  et  $HY^{3-}$ .

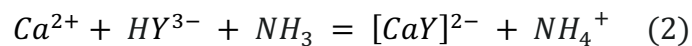
Lors de l'ajout d'E.D.T.A. deux réactions se produisent en présence du tampon  $NH_4^+ / NH_3$  :



de constante :

$$K^0_1 = \beta = 4,0 \cdot 10^{10}$$

et



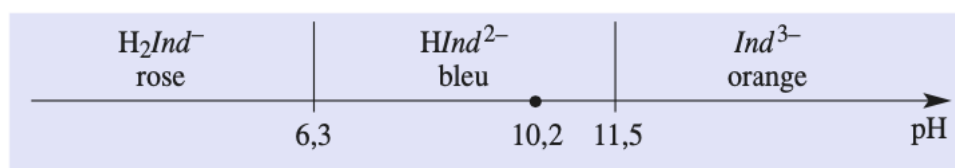
de constante :

$$K^0_2 = \frac{\beta K_{A4}}{K_A(NH_4^+ / NH_3)} = 4,0 \cdot 10^9$$

Ces deux réactions étant quantitatives, nous admettrons pour simplifier l'écriture que la réaction de titrage peut être représentée par la seule écriture de (1).

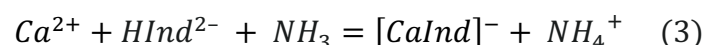
#### 4.2. Détermination de l'équivalence

L'indicateur de fin de réaction utilisé pour repérer l'équivalence de ce titrage est généralement le *noir ériochrome T* (N.E.T.), est nécessaire pour repérer l'équivalence. C'est un triacide  $H_3Ind$ , dont la première acidité est forte, les deux autres ayant pour  $pK_{Ai}$  : 6,3 et 11,5. La couleur de cet indicateur dépend du  $pH$ .



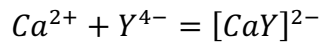
À  $pH = 10,2$ , le noir ériochrome *T* est bleu, couleur de l'espèce  $HInd^{2-}$ .

Cet indicateur donne avec les ions calcium un complexe de couleur rouge violacé selon la réaction d'équation :



Pour réaliser le titrage, on introduit initialement un volume précis  $V_2$  de solution contenant des ions calcium  $Ca^{2+}$  à doser, un volume  $V_0$  de solution tampon de  $pH = 10,2$  et quelques gouttes de solution de noir ériochrome *T*.

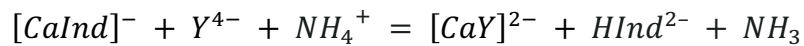
Le complexe  $[CaInd]^-$  se forme : la solution est alors rouge violacé. Lors de l'ajout de la solution titrante d'*E. D. T. A.*, les ions  $Y^{4-}$  réagissent avec les ions  $Ca^{2+}$  libres, selon l'équation :



de constante :

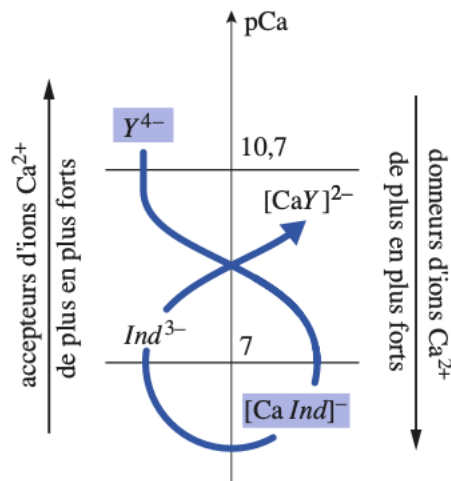
$$\beta = 10^{10,7}$$

Puis, lorsque tous les ions  $Ca^{2+}$  libres ont réagi, l'ion *E. D. T. A.*  $Y^{4-}$  réagit avec le complexe  $[CaInd]^-$ , selon l'équation :



rouge violacé   incolore                      incolore                      bleu

Lorsque  $[HInd^{2-}] > 10 \times [[CaInd]^-]$ , la solution est bleue ; on peut alors considérer que tous les ions calcium initialement introduits ont réagi et que l'équivalence est atteinte. Le repérage de l'équivalence est un exemple concret de compétition entre deux ligands  $Y^{4-}$  et  $Ind^{3-}$  pour un même cation, l'ion  $Ca^{2+}$ .



Remarques :

- Le complexe  $[MgInd]^-$  a une teinte rouge violacé beaucoup plus vive que celle de  $[CaInd]^-$  ; aussi sa présence, même à l'état de trace, facilite-t-elle le repérage de l'équivalence.
- Il est possible de tracer, à l'aide de logiciels de simulation, les graphes  $pL = f(V)$  ou  $pM = f(V)$  pour ces titrages.

Il suffit, comme pour les titrages acido-basiques, d'établir des tableaux d'avancement et de considérer les différents cas :  $V = 0$  ;  $0 < V < V_E$  ;  $V = V_E$  ;  $V > V_E$ .

De tels tracés ne sont intéressants que s'il est possible de les comparer à des graphes expérimentaux ; ce n'est le cas que lorsque des électrodes spécifiques peuvent être utilisées pour mesurer  $pL$  ou  $pM$ , ce qui est assez rare.

En revanche, la simulation de titrages complexométriques à l'aide de logiciels appropriés permet d'interpréter des phénomènes expérimentaux en particulier lorsque d'autres réactions (acido-basiques, précipitations, ...) se produisent simultanément.

### Application 5 : Dureté d'une eau

On dose en présence d'une solution tampon de  $\text{pH} = 10,2$ ,  $V_1 = 50 \text{ mL}$  d'eau minérale contenant des ions calcium et magnésium, par une solution d'E. D. T. A. de concentration  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le volume versé à l'équivalence est  $V_E = 8,6 \text{ mL}$ .

Données :

$$\log \beta([\text{CaY}]^{2-}) = 10,6 \text{ et } \log \beta([\text{MgY}]^{2-}) = 8,7.$$

Deux ions métalliques sont titrés séparément par un ligand  $L$  si les constantes de formation des deux complexes susceptibles de se former sont telles que :

$$\Delta pK_{fi} \geq 4$$

## APPLICATION 5

### Dureté d'une eau

On dose, en présence d'une solution tampon de  $\text{pH} = 10,2$ ,  $V_1 = 50 \text{ mL}$  d'eau minérale contenant des ions calcium et magnésium, par une solution d'E.D.T.A. de concentration  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Le volume versé à l'équivalence est  $V_{2\text{eq}} = 8,6 \text{ mL}$ .

Données :

$$\log \beta(\text{CaY}^{2-}) = 10,6 \text{ et } \log \beta'(\text{MgY}^{2-}) = 8,7.$$

1) Quelle est la concentration globale  $C_1$  en ions magnésium et calcium de cette eau ?

2) La dureté d'une eau est donnée :

– soit par sa concentration  $C$  totale en ions magnésium et calcium (généralement exprimée en  $\text{mmol.L}^{-1}$ ) ;

– soit par son degré hydrotimétrique  $^{\circ}\text{TH}$ , défini par :

$$1^{\circ}\text{TH} = 10 \cdot C \text{ avec } C \text{ en } \text{mmol.L}^{-1}$$

Quelle est la dureté de l'eau analysée exprimée dans ces unités ?

1) Vu les valeurs de  $\beta$  et  $\beta'$ , les ions calcium et magnésium sont tous deux dosés lors de ce titrage(\*) ; aussi, à l'équivalence a-t-on :

$$n_0(\text{Ca}^{2+}) + n_0(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{E.D.T.A.})_{\text{versé}}$$

$$\text{d'où : } C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_{2\text{eq}}$$

$$\text{soit : } C_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2\text{eq}}}{V_1} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

2) La dureté de l'eau analysée est donc égale à  $1,7 \text{ mmol.L}^{-1}$  d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ , ou égale à  $17^{\circ}\text{TH}$ .