

RÉACTIONS DE COMPLEXATION

Exercices

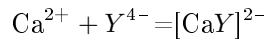
1 Titrage des ions calcium par l'EDTA

1.1 Principe du titrage

On titre un volume V_1 de solution d'ions calcium Ca^{2+} , de concentration c_1 , par une solution d'ion éthylènediaminetétracétate Y^{4-} à une concentration c_2 . La constante globale de formation du complexe $[\text{CaY}]^{2-}$ est $\beta = 10^{10,8}$. **On néglige tout phénomène acido-basique.**

1. On verse un volume V de Y^{4-} . Quelle est la réaction de titrage?

Solution: La réaction de titrage est la réaction prépondérante quantitative qui a lieu lorsqu'on a versé le titrant :



2. À l'**équivalence**, la quantité de matière de Y^{4-} versée est égale à la quantité de matière de Ca^{2+} présente dans le bécher. Exprimer c_1 en fonction de c_2 , V_1 et V_2 , volume de Y^{4-} versé pour atteindre l'équivalence (il est appelé **volume équivalent**).

Solution: La concentration c_1 s'exprime :

$$c_1 = c_2 \frac{V_2}{V_1}$$

3. Exprimer la constante d'équilibre de la réaction de titrage.

Solution: La constante d'équilibre de la réaction de titrage est la constante globale de formation du complexe :

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

4. On définit $\text{pY} = -\log([\text{Y}^{4-}])$, en déduire l'expression de pY .

Solution: L'expression de pY se déduit de la constante de formation du complexe :

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

5. On considère un volume $V < V_2$ de solution titrante versée. Exprimer les concentrations $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[[\text{CaY}]^{2-}]$ en fonction de c_1 , V_1 , c_2 , V_2 et V . En déduire l'expression de pY .

Solution: Les expressions des concentrations sont :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{c_1 V_1 - c_2 V}{V_1 + V} = \frac{c_2 (V_2 - V)}{V_1 + V}$$
$$[\text{CaY}]^{2-} = \frac{c_2 V}{V_1 + V}$$

On en déduit :

$$pY = pK_d + \log\left(\frac{V_2 - V}{V}\right)$$

6. On considère un volume $V > V_2$ de solution titrante versée. Exprimer la concentration $[Y^{4-}]$ et $[[CaY]^{2-}]$ en fonction de V_1 , c_2 , V_2 et V . En déduire l'expression de pY .

Solution: Lorsque $V > V_2$, l'ion Y^{4-} est versé en excès, donc

$$[Y^{4-}] = \frac{c_2(V - V_2)}{V_1 + V}$$

On a donc :

$$pY = -\log\left(\frac{c_2(V - V_2)}{V_1 + V}\right)$$

7. À l'équivalence ($V = V_2$), quelle est la concentration en Y^{4-} en solution ? En déduire pY à l'équivalence.

Solution: À l'équivalence, seul le complexe $[CaY]^{2-}$ est présent en solution d'après la méthode de la réaction prépondérante. Pour trouver la quantité résiduelle d'ion Y^{4-} , il faut donc considérer la dissociation du complexe comme équilibre de contrôle :

	$[CaY]^{2-}$	$=$	Y^{4-}	$+$	Ca^{2+}
état initial	$\frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}$		0		0
état final	$\frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} - x$		x		x

On écrit la constante d'équilibre en fonction de l'avancement volumique x :

$$K_d = \frac{1}{\beta} = \frac{x^2}{\frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} - x} = 10^{-10,8}$$

En faisant l'hypothèse raisonnable que le complexe est faiblement dissocié, on obtient :

$$pY = -\log(x) = \frac{1}{2} \left(pK_d - \log\left(\frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2}\right) \right)$$

1.2 Existence d'une zone de pH optimale pour le titrage

Tenons compte à présent des propriétés acido-basiques de l'ion éthylènediaminetétracétate et du cation calcium. On donne les couples acido-basiques et leur pK_A :

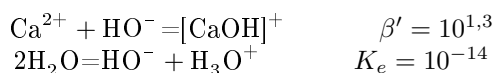
- H_4Y/H_3Y^- : $pK_{A1} = 2,0$
- H_3Y^-/H_2Y^{2-} : $pK_{A2} = 2,7$
- H_2Y^{2-}/HY^{3-} : $pK_{A3} = 6,2$
- HY^{3-}/Y^{4-} : $pK_{A4} = 10,2$
- De plus, l'ion calcium peut former avec l'ion hydroxyde HO^- un complexe $[CaOH]^+$, avec une constante de formation $\beta' = 10^{1,3}$.

1. Donner le pK_{A5} du couple acido-basique $Ca^{2+}/[CaOH]^+$

Solution: La réaction de l'ion Ca^{2+} sur l'eau est :



Elle est la somme de deux équations de réactions : la réaction de formation du complexe, et l'autoprotolyse de l'eau.

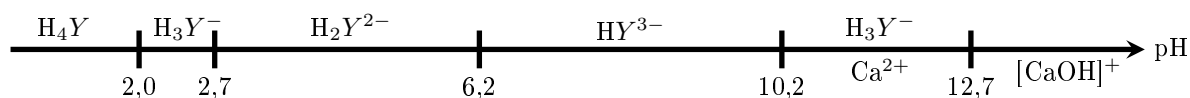


On a donc :

$$K_{A5} = \beta' K_e = 10^{1,3-14} = 10^{-12,7}$$

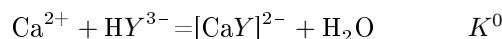
2. Dessiner un diagramme de prédominance en fonction du pH pour les ions Ca^{2+} et Y^{4-} .

Solution: Diagramme de prédominance :

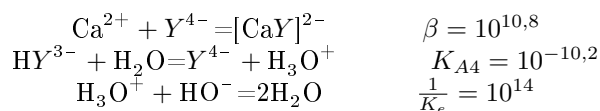


3. Donner l'équation de titrage à $\text{pH} = 10$. Calculer sa constante d'équilibre. Est-ce une réaction totale ? Peut-on réaliser le titrage ?

Solution: Dans ce domaine de pH, il convient d'utiliser la forme majoritaire HY^{3-} et il faut éviter d'utiliser H_3O^+ dans l'équation. Pour éliminer les ions H_3O^+ , on utilise l'autoprotolyse de l'eau (dans un sens ou dans l'autre). On obtient l'équation de réaction de titrage :



Elle est somme de trois réactions :



On a donc :

$$K^0 = \frac{\beta K_{A4}}{K_e} = 10^{10,8-10,2+14} = 10^{14,6}$$

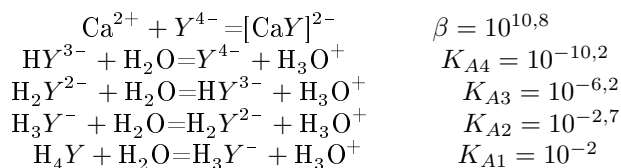
La réaction est totale, on peut réaliser le titrage !

4. Donner l'équation de titrage à $\text{pH} = 1$. Calculer sa constante d'équilibre. Est-ce une réaction totale ? Peut-on réaliser le titrage ?

Solution: La réaction de titrage s'écrit, à $\text{pH} = 1$:



C'est la somme des équations suivantes :



La constante d'équilibre de la réaction de titrage est donc :

$$K^0 = \beta K_{A4} K_{A3} K_{A2} K_{A1} = 10^{10,8-10,2-6,2-2,7-2} = 10^{-10,3}$$

La réaction n'est pas du tout quantitative, on ne peut pas réaliser le titrage.

5. Exprimer les concentrations totales en métal $c_{\text{Ca}}^{\text{tot}}$ et en ligand $c_{\text{Y}}^{\text{tot}}$ en fonction des concentrations des différentes espèces. On négligera l'espèce $[\text{CaOH}]^+$ qui n'apparaît que très minoritairement dans le domaine de pH étudié et qui ne gêne en rien le titrage ($\beta \gg \beta'$).

Solution: On utilise la conservation de la matière :

$$c_{\text{Ca}}^{\text{tot}} = [\text{Ca}^{2+}] + [[\text{CaY}]^{2-}]$$

$$c_Y^{tot} = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [[CaY]^{2-}]$$

6. Écrire les quatre constantes d'acidité relative au tétracide H_4Y . On posera $h = [H_3O^+]$.

Solution: Les expressions de quatres constantes sont :

$$K_{A1} = \frac{h[[H_3Y]^{-}]}{[[H_4Y]]} ; K_{A2} = \frac{h[[H_2Y]^{2-}]}{[[H_3Y]^{-}]} ; K_{A3} = \frac{h[[HY]^{3-}]}{[[H_2Y]^{2-}]} ; K_{A4} = \frac{h[Y^{4-}]}{[[HY]^{3-}]}$$

7. Exprimer chacune des concentrations des espèces EDTA (Y) en fonction de h , $[Y^{4-}]$ et des constantes d'acidité.

Solution:

$$\begin{aligned} [[HY]^{3-}] &= \frac{h}{K_{A4}}[Y^{4-}] & [[H_2Y]^{2-}] &= \frac{h^2}{K_{A3}K_{A4}}[Y^{4-}] \\ [[H_3Y]^{-}] &= \frac{h^3}{K_{A2}K_{A3}K_{A4}}[Y^{4-}] & [[H_4Y]] &= \frac{h^4}{K_{A1}K_{A2}K_{A3}K_{A4}}[Y^{4-}] \end{aligned}$$

8. À l'équivalence, établir une expression liant $[Ca^{2+}]$ et $[Y^{4-}]$.

Solution: À l'équivalence, par définition, on a $c_{Ca}^{tot} = c_Y^{tot}$. Il vient donc :

$$[Ca^{2+}] + [[CaY]^{2-}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [[CaY]^{2-}]$$

On peut exprimer toutes les concentrations en fonction de h et $[Y^{4-}]$:

$$[Ca^{2+}] + [[CaY]^{2-}] = [Y^{4-}] \left(1 + \frac{h}{K_{A4}} + \frac{h^2}{K_{A3}K_{A4}} + \frac{h^3}{K_{A2}K_{A3}K_{A4}} + \frac{h^4}{K_{A1}K_{A2}K_{A3}K_{A4}} \right) + [[CaY]^{2-}]$$

Par identification, on a donc :

$$[Ca^{2+}] = [Y^{4-}] \left(1 + \frac{h}{K_{A4}} + \frac{h^2}{K_{A3}K_{A4}} + \frac{h^3}{K_{A2}K_{A3}K_{A4}} + \frac{h^4}{K_{A1}K_{A2}K_{A3}K_{A4}} \right)$$

9. On définit α comme le coefficient de complexation de l'ion calcium. Ainsi : $[Ca^{2+}] = c_{Ca}^{tot}(1-\alpha)$; et $[[CaY]^{2-}] = \alpha c_{Ca}^{tot}$. Montrer que :

$$\Omega = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} = \frac{f(h)}{\beta c_{Ca}^{tot}}$$

où $f(h)$ est une fonction ne dépendant que de h .

Solution: On pose :

$$f(h) = 1 + \frac{h}{K_{A4}} + \frac{h^2}{K_{A3}K_{A4}} + \frac{h^3}{K_{A2}K_{A3}K_{A4}} + \frac{h^4}{K_{A1}K_{A2}K_{A3}K_{A4}}$$

On a donc :

$$c_{Ca}^{tot}(1-\alpha) = [Y^{4-}]f(h)$$

En injectant ces relations dans l'expression de la constante globale de formation β , on a :

$$\beta = \frac{[[CaY]^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{\alpha}{c_{Ca}^{tot}(1-\alpha)^2 f(h)}$$

D'où

$$\Omega = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} = \frac{f(h)}{\beta c_{Ca}^{tot}}$$

10. Que traduit une augmentation de Ω pour le complexe calcique ?

Solution: Une augmentation de Ω traduit une diminution du coefficient de complexation α ($0 < \alpha < 1$) : on forme de moins complexe. En effet, lorsque α tend vers 0, Ω tend vers $+\infty$; lorsque α tend vers 1, Ω tend vers 0.

11. Exprimer $p\Omega = -\log(\Omega)$.

Solution: En passant au logarithme on obtient :

$$p\Omega = \log(\beta) + \log(c_{\text{Ca}}^{\text{tot}}) - \log(f(h))$$

12. En ne considérant que la forme majoritaire présente en solution, déterminer les expressions de $f(h)$ et en déduire l'expression de $p\Omega$ en fonction du pH dans les différents domaines de pH à considérer. On considérera $c_{\text{Ca}}^{\text{tot}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solution: On a l'expression suivante :

$$p\Omega = 9,8 - \log(f(h))$$

- Pour $\text{pH} > 10,2$, l'espèce Y^{4-} est majoritaire : $f(h) = 1$, donc $p\Omega = 9,8$.
- Pour $10,2 \geq \text{pH} \geq 6,2$, l'espèce HY^{3-} est majoritaire : $f(h) = \frac{h}{K_{A4}}$, donc $p\Omega = -0,4 + \text{pH}$.
- Pour $6,2 \geq \text{pH} \geq 2,7$, l'espèce H_2Y^{2-} est majoritaire : $f(h) = \frac{h^2}{K_{A4}K_{A3}}$, donc $p\Omega = -6,6 + 2\text{pH}$.
- Pour $2,7 \geq \text{pH} \geq 2,0$, l'espèce H_3Y^- est majoritaire : $f(h) = \frac{h^3}{K_{A4}K_{A3}K_{A2}}$, donc $p\Omega = -9,3 + 3\text{pH}$.
- Pour $\text{pH} \leq 2,0$, l'espèce H_4Y est majoritaire : $f(h) = \frac{h^4}{K_{A4}K_{A3}K_{A2}K_{A1}}$, donc $p\Omega = -11,3 + 4\text{pH}$.

13. Dans quel domaine de pH doit on travailler pour réaliser le titrage des ions calcium ? On considérera qu'il faut que $\alpha = 0,999$ pour garantir une bonne complexation, et donc un titrage efficace.

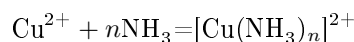
Solution: Si on suppose $\alpha \geq 0,999$, on trouve que $p\Omega \geq 6,0$.

- Pour $\text{pH} > 10,2$; $p\Omega = 9,8$.
- Pour $10,2 \geq \text{pH} \geq 6,2$; $9,8 \geq p\Omega \geq 5,8$.
- Pour $6,2 \geq \text{pH} \geq 2,7$; $5,8 \geq p\Omega \geq -1,2$.
- Pour $2,7 \geq \text{pH} \geq 2,0$: $-1,2 \geq p\Omega \geq -3,3$.
- Pour $\text{pH} \leq 2,0$; $p\Omega \leq -3,3$.

Pour trouver la valeur exacte de pH minimal, on se place dans le domaine $10,2 \geq \text{pH} \geq 6,2$; un $p\Omega = 6,0$ correspond donc à $\text{pH} = p\Omega + 0,4 = 6,4$. Pour avoir un titrage efficace, il faut donc se situer à $\text{pH} \geq 6,4$.

2 Propriétés complexantes des ions cuivre (II)

Les constantes de formation globale de complexation sont définies comme les constantes des équilibres suivants :



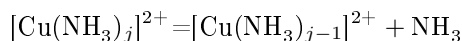
Complexe	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
$\beta(n)$	$1,58 \cdot 10^4$	$3,98 \cdot 10^7$	$3,98 \cdot 10^{10}$	$3,98 \cdot 10^{12}$

1. Écrire les expressions des $\beta(n)$.

Solution: Les constantes globales de formation $\beta(n)$ s'écrivent :

$$\beta(n) = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^n}$$

2. Écrire les expressions des constantes successives de dissociation K_{dj} (avec j compris entre 1 et 4), constantes des équilibres :



Solution: Les constantes successives de dissociation s'écrivent, pour $j > 1$:

$$K_{dj} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{j-1}]^{2+}][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_j]^{2+}}$$

Pour $j = 1$:

$$K_{d1} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]}{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}]}$$

3. En déduire une relation entre les constantes successives de dissociation K_{dj} et les constantes de formations globales $\beta(n)$.

Solution: On en déduit les expressions suivantes :

$$K_{d1} = \frac{1}{\beta(1)} ; K_{d2} = \frac{\beta(1)}{\beta(2)} ; K_{d3} = \frac{\beta(2)}{\beta(3)} ; K_{d4} = \frac{\beta(3)}{\beta(4)}$$

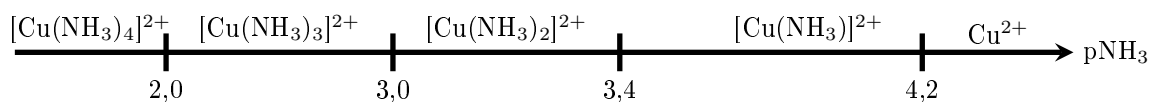
4. En déduire les valeurs numériques de $\text{p}K_{dj}$.

Solution: On trouve les valeurs numériques suivantes :

$$\text{p}K_{d1} = 4,2 ; \text{p}K_{d2} = 3,4 ; \text{p}K_{d3} = 3,0 ; \text{p}K_{d4} = 2,0$$

5. En déduire le diagramme de prédominance en fonction de pNH_3 .

Solution: Diagramme de prédominance des espèces cuivriques :



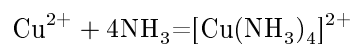
6. On considère un bécher contenant 20,0 mL d'une solution d'ammoniaque (solution aqueuse de NH_3) de concentration $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 30 mL d'une solution de sulfate de cuivre(II) CuSO_4 de concentration $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Justifier que le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est le complexe majoritaire. Écrire la réaction globale de formation.

Solution: Les concentrations initiales dans le bécher sont :

$$— [\text{Cu}^{2+}]_0 = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

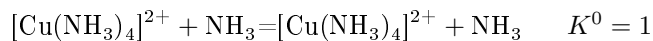
$$— [\text{NH}_3]_0 = 4,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La quantité de NH_3 initiale est très grande devant la quantité de Cu^{2+} . Même en cas de formation totale du complexe possédant le plus de ligand, la concentration de NH_3 ne varie que très peu. On peut donc considérer qu'à l'équilibre la concentration n'a pas varié, on a donc $\text{pNH}_3 = 0,4 < 2$. Le complexe $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ est donc majoritaire (et même prédominant !). La réaction globale de formation s'écrit :



7. Quelles sont les concentrations de NH_3 , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ et Cu^{2+} à l'équilibre ?

Solution: La réaction précédente est une réaction prépondérante quantitative. Elle conduit à la disparition du réactif limitant. La solution équivalente contient : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ à une concentration de $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et NH_3 à une concentration de $0,376 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et ne contient plus d'ions Cu^{2+} . L'équilibre de contrôle est le suivant :



Il ne modifie pas les concentrations des espèces à l'équilibre. On peut estimer la quantité d'ions Cu^{2+} en utilisant la constante globale de formation du complexe tétraammoniacuivre(II) :

$$\beta(4) = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

D'où

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{\beta(4)[\text{NH}_3]^4}$$

On trouve une concentration effectivement très faible d'ions cuivrique : $[\text{Cu}^{2+}] = 7,54 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.