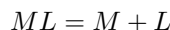


2 DÉTERMINATION DE L'ÉTAT D'ÉQUILIBRE

Nous allons maintenant utiliser la méthode de la réaction prépondérante pour déterminer l'état final de différentes solutions aqueuses classiques mettant en jeu des réactions de complexation.

2.1 Solution contenant un seul complexe

Envisageons le cas d'une solution contenant un complexe ML introduit à la concentration c_0 . Le seul **équilibre de contrôle** pouvant engager le complexe est sa dissociation :



Pour trouver l'état final de la réaction, on écrit le tableau d'avancement de la réaction en introduisant l'avancement volumique x :

	ML	$=$	M	$+$	L
état initial	c_0		0		0
état final	$c_0 - x$		x		x

Ainsi la constante d'équilibre de la réaction de dissociation s'exprime :

$$K_d = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

Déterminer l'état d'équilibre revient à calculer la valeur de x . On peut, si la valeur de $K_d \ll 1$, faire l'hypothèse que le complexe est faiblement dissocié ($[L] = x < \frac{c_0}{10}$), dans ce cas, on trouve :

$$[L] = x = \sqrt{K_d c_0}$$

Il faut vérifier ensuite que l'on a bien $pL \leq pK_d - 1$. Sinon, l'hypothèse est fausse, il faut alors résoudre le polynôme suivant :

$$x^2 + K_d x - c_0 K_d = 0$$

On a donc la solution :

$$x = \frac{1}{2} \left(-K_d + \sqrt{K_d^2 + 4c_0 K_d} \right)$$

Exemple : L'ion Hg^{2+} forme avec l'ion Y^{4-} le complexe $[\text{HgY}]^{2-}$ ($\beta = 10^{22,1}$). On introduit ce complexe $[\text{HgY}]^{2-}$ à la concentration $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Quelle est la concentration de Y^{4-} à l'équilibre ?

L'équilibre de contrôle s'écrit :

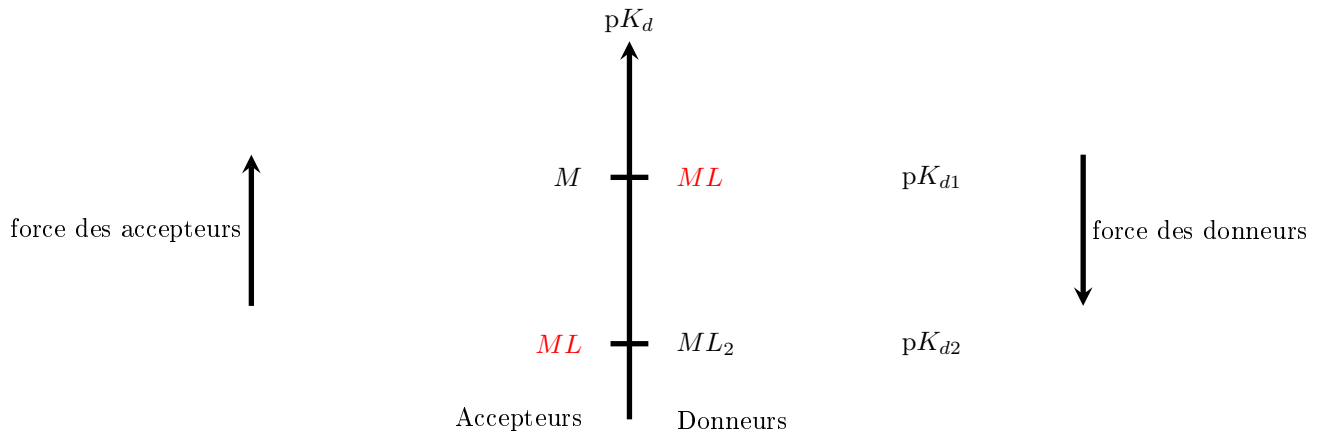


On introduit l'avancement volumique $[\text{Y}^{4-}] = x$, et puisque la constante K_d est très faible, on se place dans le cadre de l'hypothèse d'un complexe faiblement dissocié. On trouve : $[\text{Y}^{4-}] = x = 8,9 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui vérifie bien $pY \leq pK_d - 1$.

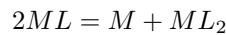
2.2 Complexe amphotère

Considérons un complexe ML introduit à concentration c_0 susceptible d'accepter et de donner un ligand L . ML intervient donc dans deux couples : ML/ML_2 (ML accepte un ligand L) caractérisé par pK_{d2} et ML/M (ML donne un ligand L) caractérisé par pK_{d1}

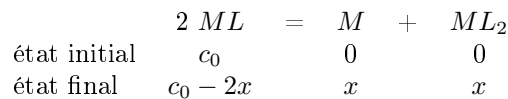
Trçons une échelle de pK_d :



Il n'y a aucune réaction prépondérante quantitative, l'**équilibre de contrôle** est donc le suivant :



Pour trouver l'état final de la réaction, on écrit le tableau d'avancement de la réaction en introduisant l'avancement volumique x :



En considérant l'état final, on peut écrire la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K^0 = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = \frac{[M][ML_2]}{[ML]^2} = \frac{x^2}{(c_0 - 2x)^2}$$

Dans le cas où $K^0 \ll 1$, il est raisonnable de considérer que $x \ll c_0$. On peut donc écrire :

$$K^0 = \frac{x^2}{c_0^2} \Rightarrow x = c_0 \sqrt{\frac{K_{d1}}{K_{d2}}}$$

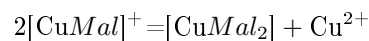
On a donc, dans le cadre de cette approximation : $[ML_2] = [M] = c_0 \sqrt{\frac{K_{d1}}{K_{d2}}}$ et $[ML] = c_0$.

Si l'hypothèse n'est pas vérifiée, on résout l'équation :

$$\sqrt{K^0} = \frac{x}{c_0 - x} \Rightarrow x = c_0 \left(2 + \frac{1}{\sqrt{K^0}} \right)^{-1}$$

Exemple : L'ion Cu^{2+} forme avec le ligand malonate (noté Mal^-) les complexes stables $[\text{CuMal}]^+$ et $[\text{CuMal}_2]$ avec les **constantes globales de formation** $\beta(1) = 10^{5,4}$ et $\beta(2) = 10^{7,8}$. Le complexe $[\text{CuMal}]^+$ est introduit à la concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer l'état de la solution à l'équilibre.

La **réaction prépondérante** est un **équilibre de contrôle** :



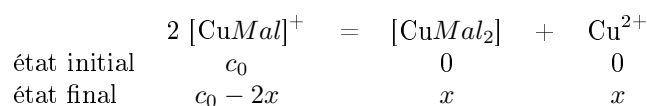
Calculons les constantes successives de formation β_1 et β_2 des deux complexes :

- $\beta_1 = \beta(1) = 10^{5,4}$
- $\beta_2 \times \beta_1 = \beta(2)$, soit $\beta_2 = 10^{7,8-5,4} = 10^{2,4}$

Ainsi, la constante d'équilibre de l'équilibre de contrôle est :

$$K^0 = \frac{\beta_2}{\beta_1} = 10^{2,4-5,4} = 10^{-3}$$

Pour trouver l'état final de la réaction, on écrit le tableau d'avancement de la réaction en introduisant l'avancement volumique x :



On a donc

$$K^0 = 10^{-3} = \frac{x^2}{c_0 - 2x}$$

soit

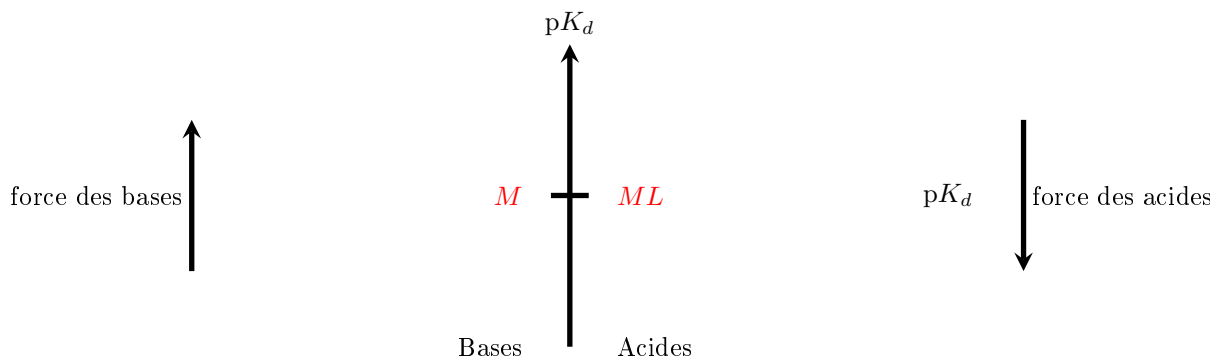
$$x = c_0 \left(2 + \frac{1}{K^0} \right)^{-1}$$

On trouve donc $x = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{CuMal}_2] = [\text{Cu}^{2+}]$, et $[\text{CuMal}]^+ = 9,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à l'équilibre.

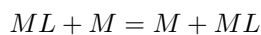
2.3 Mélange d'un complexe et d'un centre métallique conjugué

Considérons un mélange d'un complexe ML (concentration initiale $c_{0,1}$) et de son centre métallique conjugué M (concentration initiale $c_{0,2}$).

Traçons une **échelle d'acidité** :



Il n'y a aucune réaction prépondérante quantitative, l'**équilibre de contrôle** est donc le suivant :

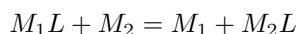


Cet équilibre ne modifie pas les concentrations. Donc les concentrations de chaque espèce à l'équilibre sont les mêmes qu'à l'état initial.

2.4 Mélange d'un complexe et d'un centre métallique non conjugué

Considérons un mélange d'un complexe M_1L (concentration initiale $c_{0,1}$) et d'un centre métallique non-conjugué M_2 (concentration initiale $c_{0,2}$). Le couple M_1L/M_1 est caractérisé par pK_{d1} et le couple M_2L/M_2 est caractérisé par pK_{d2} . Pour ce type de mélange, on peut avoir deux cas :

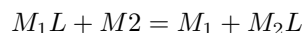
- Si $pK_{d2} > pK_{d1}$, la réaction prépondérante est quantitative :



la réaction provoque la disparition du réactif limitant, et aboutit à une **solution équivalente**. On doit alors poursuivre la recherche de réactions prépondérantes jusqu'à atteindre un **équilibre de contrôle**.

- Si $pK_{d2} < pK_{d1}$, la réaction prépondérante envisagée est un **équilibre de contrôle**, un calcul du produit des constantes d'acidité est nécessaire pour déterminer l'état d'équilibre. On considère ce pas par la suite.

L'**équilibre de contrôle** est donc :



Pour trouver l'état final de la réaction, on écrit le tableau d'avancement de la réaction en utilisant l'avancement volumique x :

	M_1L	+	M_2	=	M_2L	+	M_1
état initial	$c_{0,1}$		$c_{0,2}$		0		0
état final	$c_{0,1} - x$		$c_{0,2} - x$		x		x

En considérant l'état final, on peut écrire la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K^0 = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = \frac{x^2}{(c_{0,1} - x)(c_{0,2} - x)}$$

Dans le cas où $K^0 \ll 1$, il est raisonnable de considérer que $x \ll c_{0,1}$ et $x \ll c_{0,2}$. On peut donc écrire :

$$K^0 = \frac{x^2}{c_{0,1}c_{0,2}} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{K_{A2}}{K_{A1}}c_{0,1}c_{0,2}}$$

On a donc, dans le cadre de cette approximation : $[M_2L] = [M_1] = \sqrt{\frac{K_{d1}}{K_{d2}}c_{0,1}c_{0,2}}$ et $[M_1L] = c_{0,1}$; $[M_2] = c_{0,2}$.

Exemple : Envisageons une solution dans laquelle on introduit le complexe $[\text{NiY}]^{2-}$ à la concentration $c_{0,1} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et l'ion Ca^{2+} à la concentration $c_{0,2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

— $[\text{NiY}]^{2-}/\text{Ni}^{2+}$ $\text{p}K_d(\text{Ni}) = 18,6$

— $[\text{CaY}]^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ $\text{p}K_d(\text{Ca}) = 10,8$

La **réaction prépondérante** à considérer est l'**équilibre de contrôle** suivant :



Pour trouver l'état final de la réaction, on écrit le tableau d'avancement de la réaction en utilisant l'avancement volumique x :

	$[\text{NiY}]^{2-}$	+	Ca^{2+}	=	$[\text{CaY}]^{2-}$	+	Ni^{2+}
état initial	$c_{0,1}$		$c_{0,2}$		0		0
état final	$c_{0,1} - x$		$c_{0,2} - x$		x		x

En supposant x faible devant les concentrations initiales, on trouve $x = 1,3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donc x est bien négligeable par rapport aux concentrations initiales. L'état d'équilibre est donc : $[\text{CaY}]^{2-} = [\text{Ni}^{2+}] = 1,3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NiY}]^{2-} = [\text{Ca}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.5 Polycomplexation

On considère le mélange suivant :

— 100 mL de solution de nitrate d'argent AgNO_3 à la concentration $c_{0,1} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

— 10 mL de solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à la concentration $c_{0,2} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

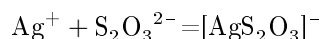
Il s'agit de déterminer la composition du système à l'équilibre sachant que l'ion Ag^+ forme avec l'ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ les complexes $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$ ($\text{p}K_{d1} = 7,4$) ; $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ($\text{p}K_{d2} = 5,4$) ; $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ ($\text{p}K_{d3} = 0,8$). Ces grandeurs sont relatives à des réactions de complexation **successives**.

À l'état initial, les concentrations sont :

— $[\text{Ag}^+]_0 = \frac{c_{0,1} \cdot 100}{110} = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

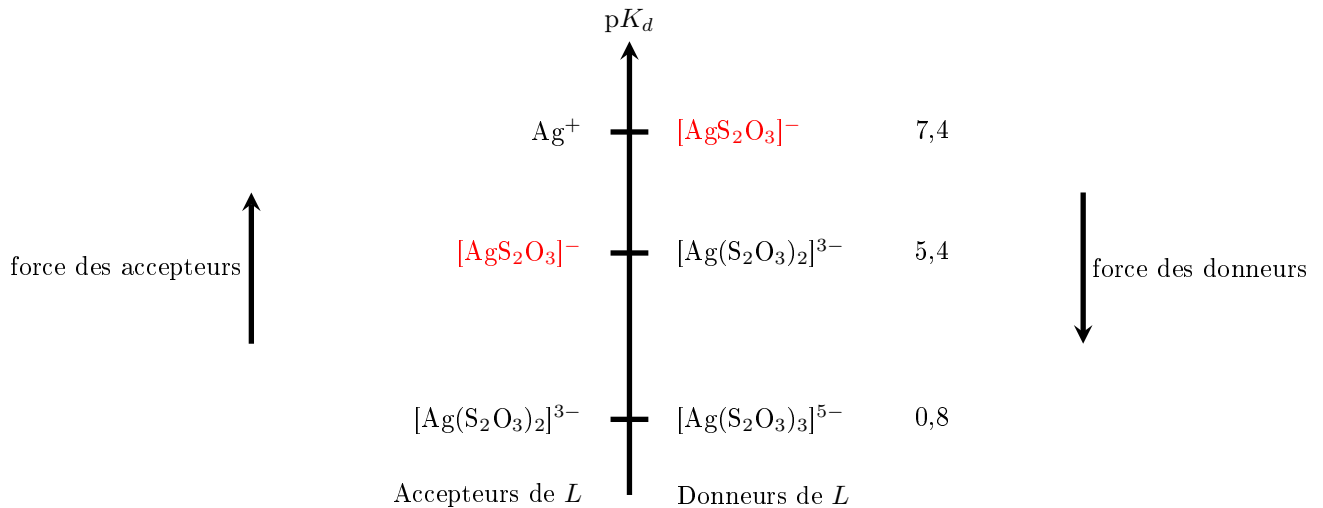
— $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = \frac{c_{0,2} \cdot 10}{110} = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La première réaction considérée est celle de la formation du complexe dont la constante successive de formation β_i est la plus grande (soit le $\text{p}K_{di}^K$ le plus grand). C'est une **réaction prépondérante quantitative** :



Cette RPQ conduit à la disparition des réactifs limitants. Donc ici, les ions sont complètement consommés, et on obtient une solution équivalente ne contenant que le complexe $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$ à la concentration $c_1 = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Traçons une échelle de $\text{p}K_d$:



On se retrouve dans la situation d'un complexe amphotère. L'équilibre de contrôle s'écrit :



Pour trouver l'état final de la réaction, on écrit le tableau d'avancement de la réaction en introduisant l'avancement volumique x :

	$2 [AgS_2O_3]^-$	$=$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$+$	Ag^+
état initial	c_1		0		0
état final	$c_1 - 2x$		x		x

En considérant l'état final, on peut écrire la constante d'équilibre de cette réaction :

$$K^0 = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = \frac{x^2}{(c_1 - 2x)^2}$$

Si l'on considère que $2x$ est négligeable devant c_1 , on obtient :

$$K^0 = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = \frac{x^2}{(c_1)^2}$$

donc

$$x = c_1 \sqrt{K^0}$$

On trouve donc $x = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Donc $[Ag^+] = [[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}] = 9,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[AgS_2O_3]^- = 9,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Remarque : On peut considérer que ce résultat n'est pas très satisfaisant, car x est tout juste 10 fois inférieur à c_1 . Il est alors difficile de négliger $2x$ devant c_1 ($2x$ n'est pas inférieur à un dixième de c_1). Dans ce cas, il faut résoudre l'équation sans faire cette approximation :

$$x^2(1 - 4K^0) + 4K^0c_1x - c_1^2K^0$$

On a donc :

$$x = \frac{-4K^0c_1 + \sqrt{(4K^0c_1)^2 + 4c_1^2K^0(1 - 4K^0)}}{2(1 - 4K^0)}$$

On trouve finalement $x = 7,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Donc $[Ag^+] = [[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}] = 7,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[AgS_2O_3]^- = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.