



RONÉOS DFGSP2 2020 - 2021

UE PL2.7 : SAN 5-6

Date : 14/10/2020

Enseignant : GAUDIN Karen

Plage horaire : 8h30 – 10h30

N°ISBN : 978-2-37366-091-3

Ronéistes LACOUR Charlotte – chacha.lacour64@gmail.com
CURUTCHET Caroline – caro.curutchet@hotmail.fr

Oxydoréduction

Plan du cours :

I - Définitions

II - Force des oxydants et des réducteurs

III - Éléments influençant les réactions redox

- A - Influence du pH du milieu réactionnel
- B - Influence de la précipitation d'une des formes
- C - Influence de la complexation d'une des formes

IV - Mise en évidence du point d'équivalence

- A - Potentiométrie
- B - Système auto-indicateur
- C - Indicateurs colorés

V - Applications qualitatives

- A - Les antioxydants dans les médicaments
- B - Ethylo-test

VI - Applications quantitatives

- A - Méthodologie pour le dosage
- B - Les différentes méthodes de dosage

VII - Conclusion

Réaction de complexation

Plan du cours :

I. Définitions

II. Nomenclature

- A. Ions centraux
- B. Ligands
- C. La nomenclature

III. Constante de dissociation et de formation

- A. Force des donneurs et accepteurs de ligands
- B. Prédiction des réactions

Objectifs du cours :

On va étudier les réactions d'oxydo-réduction dans un contexte un peu plus pharmaceutique.

I. Définitions :

Les réactions **d'oxydo-réductions** correspondent à des **échanges d'électrons**.

L'oxydation correspond à une **perte** d'un ou plusieurs **électrons**.

La réduction correspond au **gain** d'un ou plusieurs **électrons**.

Un **oxydant** est une espèce chimique capable de **capter** un ou plusieurs électrons pour se transformer en **réducteur**

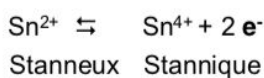
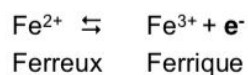
Et un **réducteur** est une espèce chimique capable de **céder** un ou plusieurs électrons pour se transformer en **oxydant**.

Rappels :

- On écrit Ox/Red

- Et $\text{Réducteur} \xrightleftharpoons[\text{oxydation}]{\text{réduction}} \text{Oxydant} + n e^-$

Exemple :



II. Force des oxydants et des réducteurs :

La réaction d'oxydo-réduction correspond à un **échange d'électrons**, donc elle s'accompagne d'un **changement de courant électrique** dont la mesure permet de suivre la réaction.

On mesure en général un **potentiel électrique (E)** qui correspond à un indicateur du couple Ox/Red utilisé : c'est le **potentiel normal (E°)**.

Le **potentiel** correspond à la nature du couple RedOx et se mesure avec **l'équation de Nernst** :

- **E°** : Elle fait apparaître un **potentiel normal**
- Les **concentrations** en oxydant et réducteur.
- **n** : Le nombre d'électrons échangés

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

E° nous sert à connaître la **force** d'un oxydant et d'un réducteur

- Plus E° est **faible**, plus le **réducteur** est **fort**
- Plus E° est **élevé**, plus l'**oxydant** est **fort**

Un **réducteur** est d'autant plus **fort** qu'il est capable de **céder** des électrons, et que son potentiel redox E° est **faible**

Un **oxydant** est d'autant plus **fort** qu'il est capable de **capter** des électrons, et que son potentiel redox E° est **important**

On peut donc faire un classement :

		E° (V)	
<div style="background-color: red; color: white; padding: 5px; text-align: center;">Oxydant de plus en plus fort</div>	$F_2 + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 2,85$	$2 F^-$
	$Fe^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons 0,77$	Fe^{2+}
	$I_2 + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 0,54$	$2 I^-$
	$Sn^{4+} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 0,15$	Sn^{2+}
	$S_4O_6^{2-} + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 0,08$	$2 S_2O_3^{2-}$
	$2 H^+ + 2 e^-$	$\rightleftharpoons 0,00$	H_2
	$Cr^{3+} + e^-$	$\rightleftharpoons -0,41$	Cr^{2+}
	$Na^+ + e^-$	$\rightleftharpoons -2,71$	Na°
			<div style="background-color: blue; color: white; padding: 5px; text-align: center;">Réducteur de plus en plus fort</div>

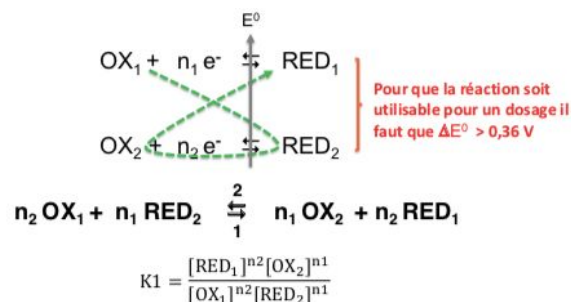
Plus le **potentiel** est haut, plus l'oxydant est fort

Plus le **potentiel** est bas, plus le réducteur est fort

Cela nous permet de prévenir les réactions.

La classification des couples redox est utilisée avec la **règle du gamma** c'est à dire qu'un **oxydant** réagit avec un **réducteur** avec un E° **plus faible** et inversement.

Pour qu'une réaction soit utilisable en dosage c'est-à-dire que la réaction soit totale, il faut que $\Delta E^\circ > 0,36V$.



Ces deux conditions permettent de savoir si les couples vont réagir ou pas. Si ces conditions ne sont pas respectées, la réaction peut quand même se faire mais elle ne sera pas forcément totale et rapide.

III. Eléments influençant les réactions redox :

A. Influence du pH du milieu réactionnel :

Le pH peut avoir une influence **directe** ou **indirecte** sur les réactions redox. En effet, certains couples oxydants/réducteurs utilisent des H^+ dans leurs demi-équations, et la concentration de ces ions H^+ va modifier l'équilibre de la réaction ainsi que le pH du milieu. L'implication est directe quand on voit des demi-équations qui impliquent H^+ et H_3O^+ .

Avec la formule ci-dessous on isole la concentration en H^+ et $pH = -\log(H^+)$. On peut alors exprimer l'équation du potentiel en fonction du pH et de voir **l'évolution** du potentiel en fonction du pH. (Tombé en ED il y a 2 ans)



$$\rightarrow E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[OX_1].[H^+]^x}{[RED_1]}$$

$$\rightarrow E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log [H^+]^x + \frac{0,06}{n} \log \frac{[OX_1]}{[RED_1]}$$

$$\rightarrow E = \boxed{E^0 - \frac{0,06}{n} \times pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[OX_1]}{[RED_1]}$$

$E^{0'}$ = Potentiel normal apparent

En fonction du pH on va définir un **potentiel apparent $E^{0'}$** , si le **pH augmente** (diminution de la concentration en H^+) le **potentiel normal apparent va diminuer** donc **l'oxydant** devient **moins fort** et le **réducteur** devient **plus fort**. Donc quand on a une réaction où le pH intervient, il faut faire attention à celui-ci en fonction de si on veut faire réagir l'oxydant ou le réducteur. Cela permet de voir si la force des espèces a changé et comment le E^0 évolue avec le pH.

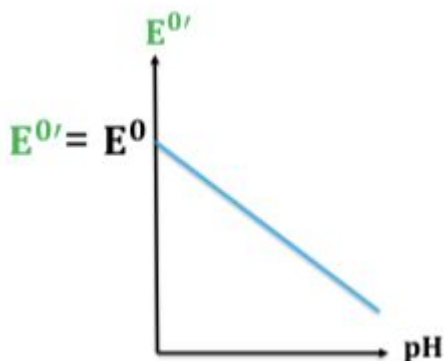
Si on veut faire réagir l'oxydant il vaut mieux se mettre au pH le plus acide possible ($pH = 0$) et si c'est le réducteur au pH le plus basique possible.

Si le pH augmente, E^0 (la force de l'oxydant) diminue donc force du réducteur augmente.

Si pH diminue, E^0 augmente donc le pouvoir de l'oxydant augmente et le pouvoir du réducteur diminue.

Si $E^{0'} = E^0$: il n'y a pas d'effet sur le pH.

A chaque fois qu'il y a des H^+ échangés dans la réaction, il faut faire attention à trouver le pH optimum pour que la réaction soit la plus rapide possible.

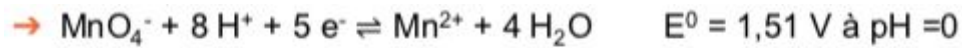


$$\rightarrow E = \boxed{E^0 - \frac{0,06}{n} \times pH} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[OX_1]}{[RED_1]}$$

Potentiel normal apparent

Ex : intervention des ions H⁺

On peut prédire quel sera le **potentiel apparent** pour ce couple là et c'est lui qui indiquera si la réaction peut se faire.



$$\rightarrow E = E^0 - \frac{0,06}{5} 8 \text{ pH} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\rightarrow \text{Si } [\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] \text{ alors } E = E^0 - \frac{0,06}{5} 8 \text{ pH} = \mathbf{E^0 - 0,096 \text{ pH}}$$

On a remplacé les valeurs, et pris en compte la stœchiométrie du nombre d'électrons échangés.

Le **potentiel normal apparent** ($E^0' = E^0 - 0,096 \text{pH}$) est d'autant plus **élevé** que le **pH** est **bas**. Donc à chaque pH on pourra connaître la valeur de E^0 .

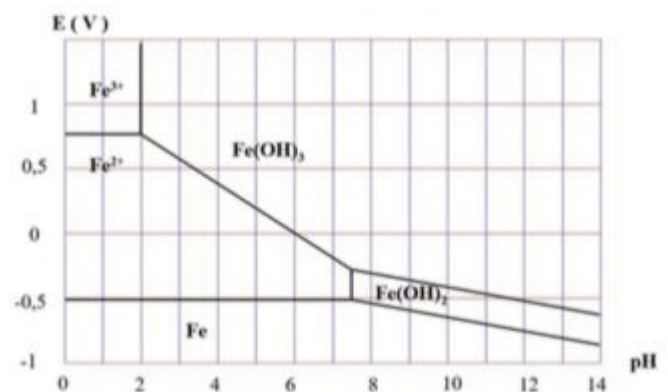
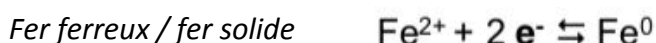
Donc l'ion permanganate est un oxydant d'autant plus puissant que l'**acidité** du milieu est élevée. Plus on sera acide, plus le pouvoir oxydant sera important.

B. Influence de la précipitation d'une des formes :

Le pH peut donner une réaction parallèle : la réaction de précipitation. Au $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^0$ lieu que l'oxydant soit utilisé dans une réaction d'oxydo-réduction, il va jouer un rôle dans la réaction de précipitation. (La précipitation est une réaction qui arrive assez souvent).

Ex : Le fer

2 couples :



1^{er} couple :

Tant que l'on est à $\text{pH} < 2$ la réaction est normale (voir ci dessus).

Mais quand le pH augmente malheureusement les ions ferriques forment un précipité avec les ions HO⁻. Donc les ions ferriques ne seront plus disponibles pour la réaction d'oxydo-réduction.

Problème : si on veut utiliser cette réaction pour un dosage et qu'il y a précipitation, le dosage sera faux (car les ions ferriques réagissent avec les ions HO⁻). Donc il faut impérativement que le $\text{pH} < 2$.

On voit aussi que la précipitation a une influence sur le potentiel des couples : le potentiel diminue.

Donc si le pH augmente et qu'il y a précipitation :

- Le potentiel du couple diminue
 - La quantité de matière diminue
 - La force de l'oxydant diminue
 - La force du réducteur augmente
- ⇒ La réaction parallèle de précipitation empêche alors la réaction d'oxydo-réduction de se faire.

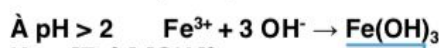
Rappel : un précipité est un élément **solide**.

Pour le 2nd couple :

C'est la même chose mais lorsque $\text{pH} > 7$ les ions ferreux précipitent avec les ions HO^- .

→ Calcul du potentiel apparent dans le cas d'une précipitation :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{OX}]}{[\text{RED}]} \quad \text{Reste vrai si OX et RED solubles}$$



$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\text{D'où } [\text{Fe}^{3+}] = K_s [\text{H}_3\text{O}^+]^3 / K_e^3$$

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{K_s [\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_e^3 [\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{K_s}{K_e^3} - 0,18 \text{ pH} - 0,06 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

Potentiel normal apparent

Explication de l'exemple :

(Sur la diapo il y a les calculs des potentiels mais la prof a dit qu'on ne va pas aller jusqu'à les calculer, on veut simplement voir comment les différents éléments de l'équation de la réaction de précipitation interviennent.)

Pour notre réaction de précipitation on a deux espèces en solution et pour noter qu'il y a précipitation on utilise la petite flèche bleue qui est sous $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (attention : l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_3$ n'est plus en solution car c'est un précipité, c'est-à-dire **solide**).

Les constantes pour mesurer la réaction de précipitation sont :

- **K_s** : constante de **solubilité** ou constante de **précipitation** (on en reparlera dans le prochain cours)
- **K_e** : produit ionique de l'eau (sert pour transformer des OH^- en H_3O^+ car c'est plus simple pour raisonner avec le pH)

Remarques :

- Attention, on doit prendre en compte la stœchiométrie
- Si le produit formé est solide alors il n'interviendra pas dans le K_s .

On peut exprimer la concentration $[Fe_{3+}]$ en fonction de la constante de cette réaction (K_s) et de la concentration en H^+ (on sort les OH^- de la réaction car ils s'annulent). Ainsi on remplace les valeurs et on peut enlever des paramètres pour ne **garder** que ce qu'il y a **d'oxydant** et de **réducteur**. Dans ce potentiel global calculé, il ne nous reste que la **concentration en ions Fe_{2+}** qui va intervenir.

Et dans ce potentiel de réaction normal apparent, va intervenir **K_s** mais aussi le **$pH(H_3O^+)$**

De plus, le **K_s** dépend des **espèces de la réaction**.

Donc on voit que le **potentiel** est aussi modifié en fonction du **pH** :

→ Si la constante de précipitation **K_s augmente**

⇒ **E° augmente** et l'**oxydant** va devenir plus **fort** et être **plus présent**

→ Si **K_s diminue** alors **E° diminue**.

⇒ Plus le **pH augmente** et plus le **potentiel normal apparent diminue**, plus les **ions Fe_{3+}** seront **oxydés** et **précipiteront** sous forme de $Fe(OH)_3$

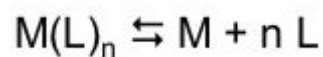
C. Influence de la complexation d'une des formes :

(On revoit la formation d'un complexe dans le prochain cours).

La formation de complexe peut modifier un potentiel redox, c'est-à-dire que le potentiel normal apparent dépendra de la constante de **dissociation K_c** :

$$K_c = \frac{[M][L]^n}{[M(L)_n]}$$

Remarque : **K_c** : constante de **complexation** ou constante de **dissociation**. Elle représente la **formation** du complexe. Mais c'est un terme trompeur car elle exprime la réaction dans le sens de la **dissociation** :



La formation d'un complexe va globalement **affaiblir** les propriétés **oxydantes** ou **réductrices** de l'ion complexé.

Le complexe peut se faire soit grâce à l'oxydant soit grâce au réducteur :

Quand l'oxydant forme le complexe :

Le complexe qui va se lier avec le ligand sera moins oxydant que notre oxydant de base. Donc quelque part ça abaisse le pouvoir de l'oxydant quand il est pris dans une réaction de complexation. Mais le réducteur devient plus fort.

→ Cas de l'oxydant qui forme un complexe stable

- › $M_{red} \rightleftharpoons M_{ox} + n e^-$
- › $M_{ox}(L)_n \rightleftharpoons M_{ox} + n L$ dissociation $K_c = \frac{[M_{ox}][L]^n}{[M_{ox}(L)_n]}$
- › $E = \boxed{E^0(M_{ox}/M_{red}) + \frac{0,06}{n} \log K_c} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[M_{ox}]}{[M_{red}]}$
 E^0 Potentiel normal apparent

Pour le réducteur c'est l'inverse :

Si le réducteur est complexé par un ligand, en parallèle de notre réaction d'oxydo-réduction, l'oxydant va être plus fort et le réducteur sera plus faible. Le réducteur qui est complexé devient moins fort que celui qui ne l'est pas.

→ Cas du réducteur qui forme un complexe stable

- › $M_{red} \rightleftharpoons M_{ox} + n e^-$
- › $M_{red}(L)_n \rightleftharpoons M_{red} + n L$ dissociation $K_c = \frac{[M_{red}][L]^n}{[M_{red}(L)_n]}$
- › $E = \boxed{E^0(M_{ox}/M_{red}) - \frac{0,06}{n} \log K_c} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[M_{ox}]}{[M_{red}]}$
 E^0 Potentiel normal apparent
- › M_{ox} est un oxydant plus fort en présence de L
- › $M_{red}(L)_n$ est moins réducteur que M_{red}

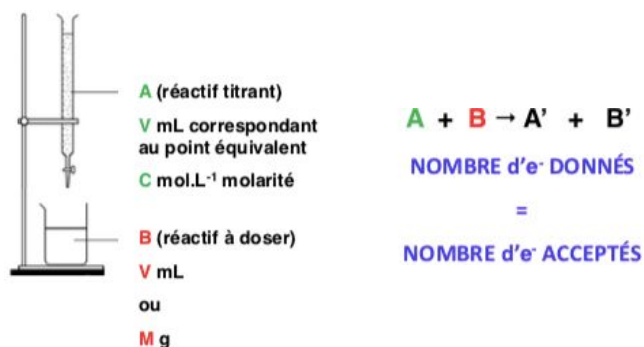
A SAVOIR À NOTRE NIVEAU : savoir s'il y a des réactions parallèles qui peuvent se produire.

Parfois on nous donnera des constantes de complexation, constantes de solubilité et on devra vérifier si on est dans les bonnes conditions pour faire notre réaction d'oxydo-réduction.

Donc on va avoir des réactions d'oxydo-réduction pour faire des **dosages** (on veut déterminer la quantité qu'il y a dans le bécher), grâce aux **électrons** échangés. Ainsi on va surtout suivre un **potentiel**.

Remarque : on peut mettre aussi bien l'oxydant ou le réducteur à doser.

Rappel : doser une réaction grâce à une réaction d'oxydoréduction nous permet de calculer, par exemple le nombre de moles de B (mol), la molarité de B (mol/L), la masse de B (g), la concentration massique (g/L) ou le pourcentage de pureté (%m/m).



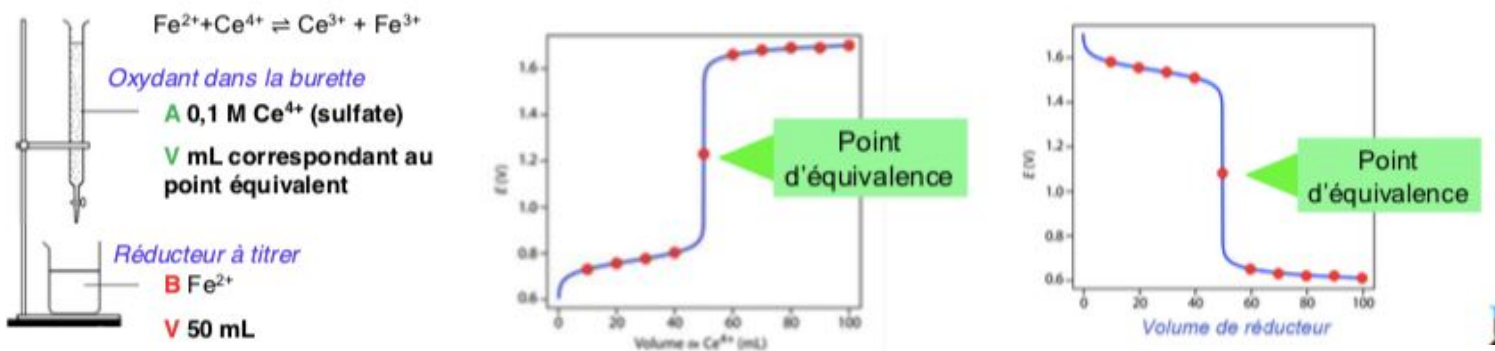
IV. Mise en évidence du point d'équivalence :

A. Potentiométrie :

La mesure du potentiel nous permet de voir qu'on a une grosse variation de potentiel lorsque la réaction est totale

Pour le dosage c'est le même principe qu'en acide/base on connaît la concentration de l'espèce dans la burette et le volume à l'équivalence pour en déduire la concentration ou la masse de l'espèce dans le bécher.

On peut suivre le point équivalent à l'aide du potentiel par potentiométrie (ou utiliser un indicateur coloré).



A savoir : reconnaître ce type de courbe lors d'une réaction d'oxydo-réduction.

Comment on regarde le point équivalent ?

- On peut mesurer directement le potentiel (*cf dernier cours du semestre*)
- On peut calculer le potentiel à l'équivalence si on connaît les potentiels normaux des deux couples qui vont faire la réaction avec la relation :

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

- On peut utiliser un indicateur coloré (*cf plus bas*)

⇒ Nous permet de prédire et dire comment on choisit l'indicateur.

Quand on a un réducteur et que l'on ajoute un oxydant on augmente le potentiel (1er cas) et quand on a un oxydant et que l'on ajoute un réducteur on a une baisse du potentiel (2ème cas).

Avec n = les électrons utilisés dans les demi-équations.

Pour pouvoir prédire le potentiel à l'équivalence on peut aussi utiliser des indicateurs colorés. Les indicateurs colorés peuvent avoir différentes propriétés.

Pour pouvoir prédire le potentiel à l'équivalence et utiliser par la suite des indicateurs colorés on peut utiliser la formule:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

Avec $E^{\circ}1$ et $E^{\circ}2$ les potentiels des deux demies équations.

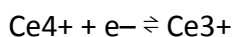
B. Système auto-indicateur :

Dans certaine réaction on peut utiliser directement le changement de couleur de l'oxydant et du réducteur comme auto-indicateur.

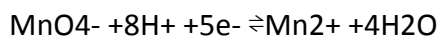
Fer ferreux/fer ferrique donnent des solutions incolores. Donc on doit utiliser un indicateur coloré ou un système auto-indicateur pour mettre en évidence leur point d'équivalence.

Exemples de solutions auto-indicatrices :

● Les ions cériques Ce^{4+} sont jaunes et les sels Ce^{3+} sont incolores. Mais le changement de couleur n'est pas toujours simple à voir : on passe du jaune à l'incolore pour un œil habitué. Donc on se sert du système auto-indicateur mais souvent on rajoute un indicateur coloré.



● Les ions permanganate MnO_4^- de couleur violet et Mn^{2+} qui est incolore.



Un auto-indicateur est un solvant qui change de couleur entre sa forme réduite et sa forme oxydée. L'utilisation d'indicateur coloré n'est donc pas nécessaire. Pourtant, si le changement de couleur n'est pas franc (passage de solution colorée à incolore), l'utilisation d'un indicateur coloré est conseillé.

C. Indicateurs colorés :

(Il ne faut pas connaître les tableaux du diapo par cœur).

Il existe des indicateurs colorés en oxydo-réduction. On a besoin de connaître le **potentiel à l'équivalence** pour savoir quel couple va changer de couleur à ce potentiel-là. Ils sont souvent des réducteurs qui vont former des complexes avec certains métaux. Ces complexes sont colorés et le changement de couleur de ces complexes a lieu à un certain potentiel.

Remarque : On ne doit savoir tous les indicateurs colorés mais savoir que lorsque qu'on les utilise il faut connaître le potentiel des couples : en fonction du potentiel on utilisera plus ou moins un indicateur coloré pour un changement de couleur.

Attention plein de couples d'indicateurs colorés **dépendent du pH**, comme par exemple le couple permanganate/manganèse. (On nous donne les indicateurs à deux pH : en fonction du pH auquel on se trouve, le potentiel peut être très changeant). Donc un indicateur est approprié à un pH donné.

Donc, on peut dire que les indicateurs colorés ne sont pas uniquement des couples rédox, mais ils peuvent aussi changer de couleur en formant des complexes (complexation).

On choisit l'indicateur coloré en fonction du potentiel qu'on a calculé, et ainsi on choisit l'indicateur coloré qui a le potentiel le plus proche de l'équivalence.

Exemple 1 : Indicateur coloré qui forme un complexe coloré (ferroïne ou orthophénanthroline ferreuse)

Attention, ce n'est pas forcément des espèces oxydantes et réductrices

Indicateur rédox	E^0 (V)	Couleur à l'état réduit	Couleur à l'état oxydé
1,10- phénanthroline / ferroïne (complexe Fe)	+1,06	Rouge	Cyan

$$\text{INDox} + n e^- \rightleftharpoons \text{INDred} \quad E^0_{\text{IND}} = 1,1 \text{ V}$$

Si $E > E^0_{\text{IND}} \rightarrow$ coloration bleue
Si $E < E^0_{\text{IND}} \rightarrow$ coloration rouge

La ferroïne qui forme un complexe avec le fer. Ce n'est pas les propriétés réductrices mais les propriétés de complexation du fer qui sont mises en jeu avec ce ligand.

Lorsque le fer est à l'état ferreux Fe^{2+} , le complexe est rouge. Lorsqu'il est à l'état ferrique Fe^{3+} , le complexe est bleu.

Donc au moment de la réaction d'oxydo-réduction on fait réagir les ions ferriques, il n'y a plus d'ion ferrique mais que des ions ferreux. Il y a alors un changement de couleur.

(On peut quand même mesurer le changement de couleur mais ce qui fait le changement de couleur c'est la formation du complexe).

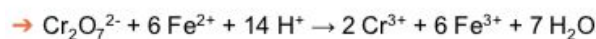
Exemple 2: Indicateur coloré dépendant du pH

On fait réagir les ions dichromates avec les ions ferreux.

On a une demi-équation avec un H^+ , ce qui montre que le pH intervient avec l'indicateur coloré.



(x 6)



$$\rightarrow E = (1,03 \times 6 + 0,77) / (1 + 6) = 0,99 \text{ V}$$

Indicateur rédox	E° (V)	Couleur à l'état réduit	Couleur à l'état oxydé
Diphénylamine sulfonate	+0,84	Incolore	Rouge violacé

On peut calculer le potentiel avec lequel aura lieu l'équivalence (en fonction des potentiels normaux et le nombre d'électrons échangés en chaque demi-équation).

En effet, on a un potentiel à l'équivalence $E = 0,99 \text{ V}$. Donc on peut choisir le diphénylamine sulfonate (+0,84) car le potentiel n'est pas très loin.

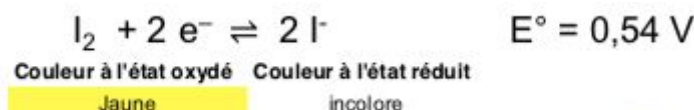
Après avoir fait le calcul, on peut choisir l'indicateur coloré qui change de couleur à des valeurs proches du potentiel calculé. Ainsi, on peut visualiser l'équivalence de cette réaction.

Dans cet exemple, on a choisi la diphénylamine sulfonate qui passe d'incolore (réduit) à rouge violacé (oxydé). (car 0,99 et 0,84 sont proches)

Pourtant, les ions dichromates sont déjà naturellement colorés (bleu-vert), donc lorsqu'on fera cette réaction on obtiendra une solution "brunâtre" au moment du virage et ensuite on obtiendra une solution couleur violet. (phénomène assez fréquent lors de réaction RedOx).

Exemple 3 : Indicateur coloré qui n'est pas un couple oxydant-réducteur (empois d'amidon)

Indicateur coloré très classique, l'empois d'amidon est un polymère de glucose. Il est incolore en solution.



Si j'utilise le couple diiode/iodure (I_2/I^-), on peut le choisir comme système auto-indicateur. En effet on aura une solution jaune (forme oxydée), qui deviendra jaune pâle lors du virage, et deviendra incolore (forme réduite). Pourtant, cette transition de jaune à incolore est assez difficile à voir.

Donc, pour mieux voir ce changement de couleur, on peut mettre dans la solution de l'empois d'amidon qui permet de voir le passage des ions diiode vers les ions iodure. Mais ce n'est pas une réaction d'oxydo-réduction.

L'amidon est un polysaccharide, qui se complexe avec le diiode. Et l'iode fait changer la structure de l'amidon (l'agencement se fait en forme d'hélice) en formant un complexe ce qui donne une couleur noire.

⇒ C'est juste un changement structural qui donne la couleur.

V. Applications qualitatives :

A. Les antioxydants dans les médicaments :

Substances actives :

- Méglumine benzoate (2,6 g/ 100 mL)
- Prométhazine chlorhydrate (0,05 g/ 100 mL)

Excipients :

- Polysorbate 20 (0,3 g/ 100 mL)
- **Ascorbique acide**
- Sodium metabisulfite (0,05 g/100 mL)
- Caramel colorant
- Saccharose (nature non précisée, 72 g/ 100 mL)
- Eau purifiée (QSP 5 mL)
- Arôme caramel
(vanilline, pipéronal, nonalactone gamma, maltol, acétyle méthyle carbinol, propylène glycol)

(Apprendre uniquement les détails sur l'acide ascorbique)

On a un médicament (Fluisédal) avec 2 substances actives et si on regarde dans les excipients on retrouve de l'acide ascorbique (vitamine C).

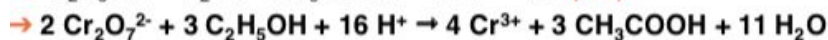
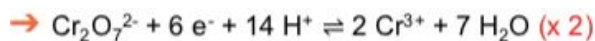
Ce qui est intéressant c'est le rôle de l'acide ascorbique. En effet il n'est pas dans le médicament à des fins de principe actif mais à des fins d'excipients. Il sert à contrecarrer l'oxydation de la molécule (PA) due à l'oxygène de l'air, etc... car c'est un anti-oxydant. Il réagit en premier lieu s'il y a des agents oxydants dans l'environnement. (Ex : utilisé pour les sirops qui sont ouverts/refermés plusieurs fois). En effet une fois que l'on ouvre le conditionnement, le médicament est exposé à des risques d'oxydation.

Ainsi, l'acide ascorbique assure la stabilité du médicament. Donc on peut comprendre que l'ajout d'antioxydants dans les médicaments est parfois nécessaire pour assurer leur stabilité.

B. Ethylo test :

C'est une réaction d'oxydo-réduction : on observe un changement de couleur dû à la présence d'éthanol.

L'éthanol va réagir avec les ions bichromates : il se fait oxyder.



L'éthanol étant incolore c'est les ions bichromates qui font le changement de couleur.

On passe des cristaux d'ions bichromates jaunes-orangés à des ions chromates verts. (Réaction possible qu'en présence d'éthanol).

On mesure indirectement la présence d'éthanol dans le sang avec un éthylotest. Cet appareil fonctionne avec une réaction d'oxydo-réduction.

On peut repérer un changement de couleur, à l'aide de cristaux d'ions bichromate et chromate, de jaune-orangé à vert en présence d'éthanol. L'éthanol est impliqué dans cette demi-réaction oxydo-réductrice, donc il peut se transformer en acide et libérer aussi des H^+ (donc il va aussi dépendre du pH).

La réaction d'oxydo-réduction est impliquée ici, **l'éthanol** est un réducteur dans ce cas là.

VI. Applications quantitatives :

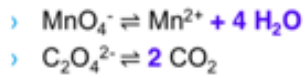
A. Méthodologie pour le dosage :

● Prédire la réaction :

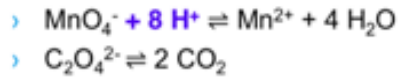
- Quelle va être la réaction ?
- Qui est l'oxydant ? Qui est le réducteur ?
- Est ce que la réaction est possible? (règle de Gamma)
- Est ce que l'oxydant et le réducteur de la réaction ont une différence de potentiel suffisante (écart de 0,36) pour avoir une réaction totale ?

● Equilibrer la réaction :

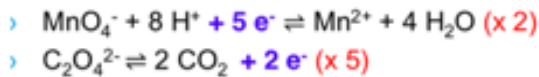
1. Equilibrer l'élément O (H₂O)



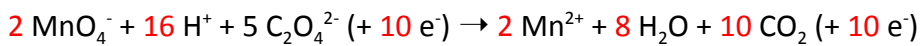
2. Equilibrer l'élément H (H⁺)



3. Equilibrer en charge(afin d'avoir l'équivalence électronique de chaque côté)



Résultat :



● Déterminer la nature du réactif titrant (ou étalon) :

Exemple de solutions réductrices : (connaître ces exemples)

- Fe²⁺, ion ferreux,
- Thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃)

Exemple de solutions oxydantes :

- Iodométrie : I₂, iode
- Manganimétrie : Permanganate de potassium (KMnO₄)
- Cérimétrie : Ce⁴⁺ (sel de cérium)
- Chromométrie : dilution de dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇)
-

B. Les différentes méthodes de dosage :

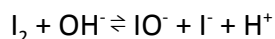
Il y a beaucoup de titrage oxydo-réducteur qui utilise le couple I₂/I⁻, on parlera donc de **iodométrie** quand ce sera le **diiodé** qui sera utilisé pour la réaction et on parlera de **l'iodimétrie** si on utilise les ions I⁻.

Ce couple est utilisé en raison de la valeur du E° = 0,54 V (celui-ci est intéressant car il se situe ni trop haut ni trop bas), il peut être utilisé:

- Comme oxydant (iodométrie) pour doser des réducteurs
- Comme réducteur (iodométrie) pour doser des oxydants

On peut voir que ce couple est important du fait qu'il peut intervenir comme oxydant ou réducteur grâce à son potentiel.

Ce couple est plutôt utilisé pour des dosages qui sont général en **milieu acide (ou neutre)** mais davantage en milieu acide car en milieu alcalin il peut se produire une réaction en parallèle avec le diiode et les ions OH⁻ tel que la dismutation de l'iode en ion iodure, ce qui va troubler la réaction ici c'est le pH.



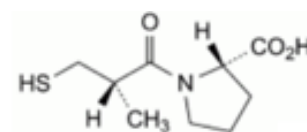
Exemple 1 : Iodométrie (dosage direct de réducteurs)

Ici ce dosage est fait sur la matière première: exemple dosage du captopril

Dosage de la pureté de la substance active (captopril) :

MM = 217,3 g.mol⁻¹

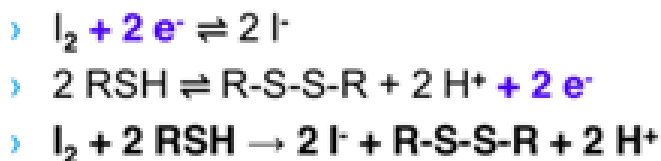
- Milieu neutre
- I2 0,05 M



Ici, on aurait pu faire une réaction acido-basique (présence d'un COOH), mais il est plus intéressant d'utiliser le groupement thiol (HS) selon le professeur cette réaction là serait plus spécifique.

Il y a également présence d'une amide cependant celle-ci n'a pas de propriété acido-basique ni oxydo-réductrice.

Cette réaction est fait en milieu neutre, pour éviter la dismutation du diiode.



Dans ce couple, I₂ est l'oxydant.

Dans le cas du captopril quand cette molécule va réagir, elle va effectuer un pont disulfure entre deux molécules de Captopril.

Si on fait la réaction globale on peut voir qu'une mole de diiode réagit avec 2 moles de captopril : n(I₂) = ½ n(Captopril) (nombre de mole de diiode qui va réagir avec le nombre de mole de captopril, le coefficient qui est mit devant correspond à la stoechiométrie qui est devant votre espèce à l'inverse)

$$\rightarrow C_{I_2} \times V = \frac{1}{2} \cdot \frac{m}{MM}$$

Ainsi, on peut obtenir la valeur de la masse de captopril que j'avais au départ et en déduire la teneur ou le pourcentage de pureté en isolant la masse de cette équation. Ensuite, on fait le rapport de cette masse (observée) sur la masse théorique (prélevée au début).

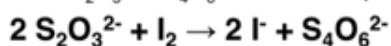
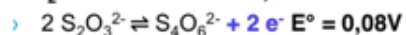
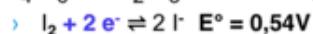
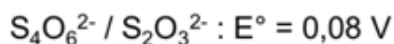
Étalonnage par dosage direct :

Dans le dosage il faut toujours **vérifier qu'on a toujours le même titre**, que le titre n'évolue pas, dans l'exemple du diiode on a vu que si il y a des variations de pH dans le flacon cela peut engendrer une perte de diiode dans la solution, cela même au moment de la fabrication des solutions. C'est pour cela qu'on fait un étalonnage. Un étalonnage est la vérification de la molarité de la solution titrante avant son utilisation en dosage.

Le choix de l'étalon est important. En général on utilisera une **forme solide**, la raison est qu'on a juste à faire une pesée pour faire la mesure de la solution de diiode, **stable, soluble dans l'eau, et de degré de pureté proche de 100%**. Pour vérifier le titre d'une solution de diiode, on prend en général le Thiosulfate de sodium $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ de potentiel $E^\circ = 0,08 \text{ V}$ (il a un potentiel assez bas ce qui lui permet de réagir avec une grande quantité de diiode de manière totale).

Pour faire l'étalonnage d'une solution de diiode, nous allons placer du thiosulfate dans la burette, et mettre de le diiode dans le bécher associé.

1 mole de diiode réagit avec 2 moles de thiosulfate: on écrit toujours l'équivalence en nombre de mole en prenant la stoechiométrie inversé devant chacune des espèces.



1 mole d'iode réagit avec 2 moles de thiosulfate : $n(I_2) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-})$

Du coup d'après la formule:

$$\rightarrow C_{\text{iode}} \times V = \frac{1}{2} \times C_{\text{thio}} \times V$$

$$\rightarrow C_{\text{iode}} \times 20.10^{-3} = \frac{1}{2} \times 0,1 \times 20.10^{-3}$$

$$\rightarrow C_{\text{iode}} = 0,05 \text{ M}$$

Exemple 2 : Iodimétrie, utilisation des ions iodures comme réactif dans la burette (étalonnage par dosage indirect ou déplacement) :

Pour l'étalonnage on va utiliser une solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ à 0,02 M.

Procédure : (selon la procédure pharmacopée européenne)

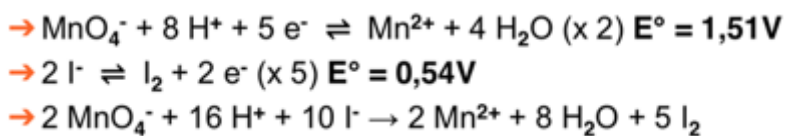
- 20,0 ml de solution de $KMnO_4$
- Ajouter 2 g d'iodure de potassium
- Ajouter 10 mL d'acide sulfurique dilué
- Titrer par le thiosulfate de sodium 0,1 M en présence de 1 mL de solution d'amidon.
- La solution de $KMnO_4$ doit être conservée à l'abri de la lumière.

On utilisera un dosage indirect (en déplacement ou en deux étapes) pour connaître la teneur en I⁻ on va le faire réagir avec du permanganate.

Le potentiel de KMnO₄ est à 1,5 à pH acide, pour les ions iodure on est à 0,5 cela va réagir, donc on aura une réaction totale. Au lieu de faire une réaction directe, on va faire une réaction en deux étapes où l'on va doser le diiode formé après cette réaction avec du thiosulfate, on fait ça dans le cas où cette réaction est un petit peu lente. Comme le potentiel de MnO₄ dépend du pH (ici on précise présence d'acide sulfurique dilué pour être en milieu acide), donc si on veut que cet oxydant soit le plus faible possible on doit se mettre à un pH le plus acide possible.

De plus, la réaction est très dépendante du pH, et au cas où pour être sur d'avoir une réaction totale on préfère assurer celle-ci en mettant en excès les ions I⁻.

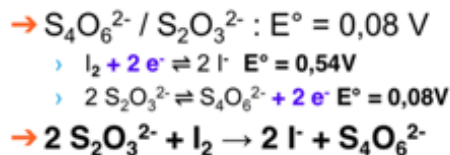
(C'est aussi en relation à la stabilité de la réaction, les ions I⁻ ne sont pas très stable).



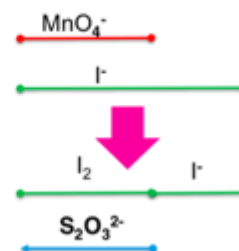
D'après l'équation finale on peut voir que: pour 2 moles d'ions permanganate, il y a formation de 5 moles de diiode : $n(\text{I}_2)/5 = n(\text{MnO}_4^-) / 2$

$$n(\text{I}_2) = 5/2 n(\text{MnO}_4^-)$$

Dans la deuxième étape de la réaction en déplacement vu précédemment: on va titrer par des ions thiosulfate l'oxydant I₂. MnO₄⁻ va réagir avec I⁻ pour donner I₂. Ici on ne dose pas à l'excès, on dose ce qui a été transformé. Le thiosulfate est un réducteur qui va réagir avec I₂.



- Pour 2 moles d'ions permanganate, il y a formation de 5 moles d'iode: $n(\text{I}_2) = 5/2 n(\text{MnO}_4^-)$
- 1 mole d'iode réagit avec 2 moles de thiosulfate : $n(\text{I}_2) = 1/2 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$
- $n(\text{MnO}_4^-) = 2/5 n(\text{I}_2) = 2/5 \times 1/2 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$
- $n(\text{MnO}_4^-) = 1/5 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$
- $0,02 \times 20.10^{-3} = \frac{1}{5} \times 0,1 \times V.10^{-3}$
- **V = 20,0 mL à l'équivalence**



Si on fait le bilan on peut faire le lien entre la première et la deuxième étape. Ainsi, on a une première étape qui donne le lien entre la quantité de diiode formée et des ions permanganate et dans la deuxième

étape ont à écrit le lien entre le diiode et les ion thiosulfates et ainsi mettre directement en lien entre ce qui a été consommé en ions permanganate et en ions thiosulfates et écrire l'équivalence.

On peut faire directement le calcul ici sans passer par les concentrations intermédiaires.

5 moles de permanganate réagit avec 1 mole de thiosulfate: $n(\text{MnO}_4^-) = 1/5 n\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Donc on va pouvoir ainsi retrouver le volume à l'équivalence qui a été utilisé ici pour ce dosage.

Le volume de thiosulfate qui a servi indirectement pour la mesure du titre de la solution de permanganate est de 20 mL. (calcul montré p.18)

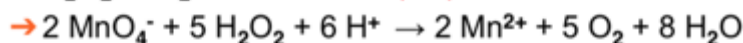
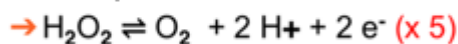
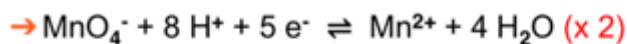
Exemple 3 : Manganimétrie (dosage direct de réducteurs)

Selon, la pharmacopée le dosage est fait avec du permanganate, généralement son titre a été vérifié avant, la réaction se fait en présence d'acide sulfurique diluée donc en milieu acide.

Après réaction, l'eau oxygénée donne de l'eau et du dioxygène.

Procédure :

- 20 ml de solution de KMnO_4^- à 0,02 M
- En présence d'acide sulfurique dilué
- Virage auto-indicateur (pas besoin d'indicateur coloré)



\rightarrow 2 moles d'ion permanganate réagissent avec 5 moles d'eau oxygénée: $n(\text{H}_2\text{O}_2) = 5/2 n(\text{MnO}_4^-)$

On va avoir un virage auto-indicateur car le permanganate (MnO_4^-) est coloré en violet et l'eau oxygénée est incolore : on a donc une solution colorée au début de la réaction et on obtient à la fin une solution incolore. Donc, on aura une perte de couleur lors de l'équivalence.

Exemple 4 : Cérimétrie (dosage direct de réducteurs)

Pouvoir oxydant des ions Ce^{4+} en milieu acide: il est beaucoup utilisé car quand on est dans l'acide sulfurique on est dans un pH très acide, et dans le cas dans cette ion il a un potentiel très élevé 1,44 , et par conséquent c'est un oxydant qui va avoir une capacité de réaction très importante.

● Sulfate de cérium anhydre

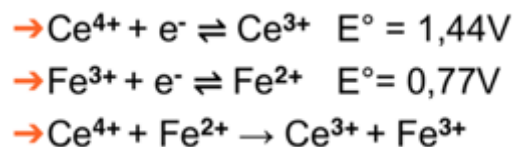
- Nitrate de cérium

Les solutions de Ce^{4+} : MM = 169,9 g.mol⁻¹

- Préparer dans l'acide sulfurique ($E^\circ = 1,44 \text{ V}$)
- Coloration jaune orangée

Cependant la couleur jaune-orange ne suffit pas car l'ion formé va être incolore donc nous allons utiliser comme indicateur du point équivalent la ferroïne (liguand possédant des propriétés acido-basique), qui exacerbe la couleur. Le cérium est utile pour doser des médicaments, comme le Fumarate ferreux, principe actif qui est dans le Fumafer par exemple.

On écrit les demi-équations du cérium et du fer :

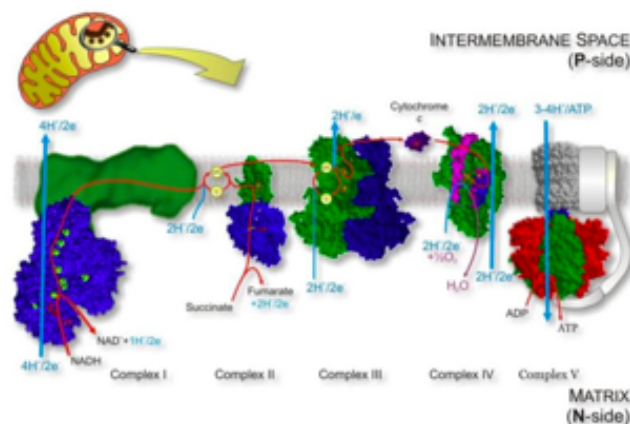


1 mole de cérium réagit avec 1 mole de fer ferreux : $n(\text{Ce}^{4+}) = n(\text{Fe}^{2+})$

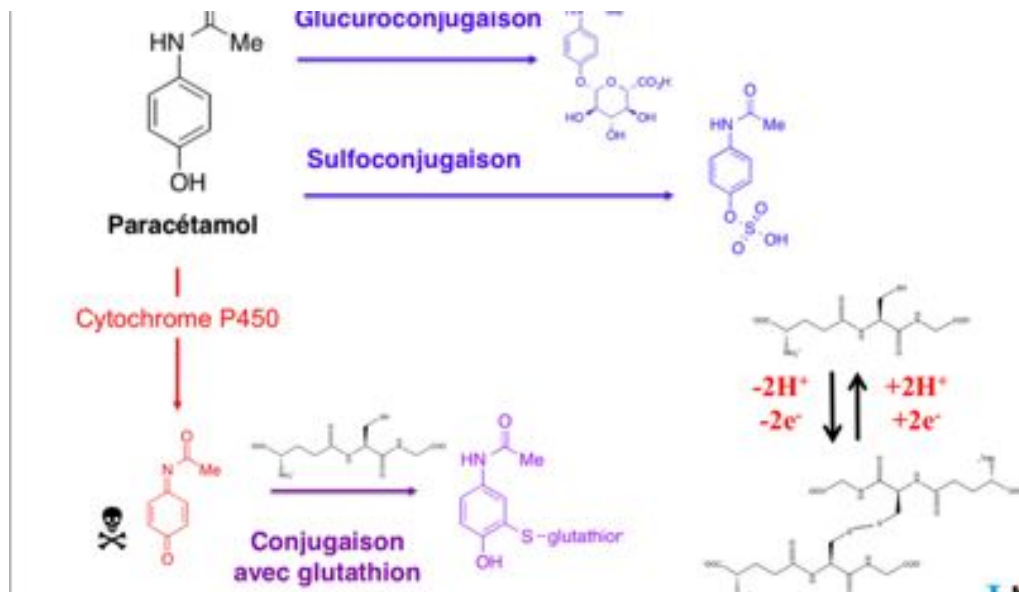
Ce dosage ne permet que de vérifier le Fe^{2+} , il faut faire une autre analyse pour doser l'autre principe actif, on fera une réaction acido-basique, en effet on observe deux groupements COO^- sur cette ion donc deux groupements base faible.

Au delà de de la biochimie c'est des réactions rencontrées dans pas mal de sites biologiques notamment qui sont souvent associés aux H^+ et qui sont fortement impactés par le pH.

Schéma a titre informatif :



Exemple 5 : Intoxication au paracétamol



Risque d'intoxication en cas de surdosage

Normalement lorsqu'on prend la bonne dose de paracétamol, on a 2 voies métaboliques :

- La Glucuroconjugaison
- La Sulfoconjugaison

Une partie de ce paracétamol peut être transformé en une molécule très toxique mais naturellement elle va être métabolisée par conjugaison au glutathion pour devenir moins toxique, de manière continue jusqu'à qu'on est plus assez de glutathion et par conséquent il va y avoir accumulation de cette molécule toxique.

Ici, on a une réaction d'oxydo-réduction par oxydation de la molécule du à la formation d'un pont disulfure sur la celle-ci pour la rendre moins toxique.

Le glutathion n'est ni plus ni moins qu'une molécule réductrice qui va réagir dans ce cas spécifique.

VII. Conclusion :

Après ce cours, on doit :

- Savoir ce qu'est un oxydant et un réducteur
- Savoir prédire une réaction
- Connaître les grands réducteurs et oxydants
- Savoir utiliser une réaction redox pour faire un dosage
- Savoir étalonner une solution
- Savoir ce qu'est un indicateur coloré

- Savoir équilibrer une réaction

Réaction de complexation

Plan du cours :

I. Définitions

II. Nomenclature

- A. Ions centraux
- B. Ligands
- C. La nomenclature

III. Constante de dissociation et de formation

- A. Force des donneurs et accepteurs de ligands
- B. Prédiction des réactions
- C. Nomenclature

III. Constante de dissociation et de formation

- A. Force des donneurs et accepteurs de ligands
- B. Prédiction des réactions

IV. Calcul des concentrations en ligands (Ln) et accepteurs (M)

- A. Calcul de pL dans le cas d'une solution de métal MLn
- B. Calcul de pM dans le cas d'une solution dans une solution de MLn
- C. Mélange donneur de ligands (ML) / accepteur de Ligand (ion M)
- D. Mélange donneur de ligand (ML) / accepteur de ligand non conjugué (ion N)

V. Influence du pH sur la réaction de complexation

VI. Applications quantitatives de la réaction de complexation

- A. Étude de pL
- B. Étude de pM
- C. Mise en évidence du point d'équivalence

VII. Dosage de pureté

VII. Applications

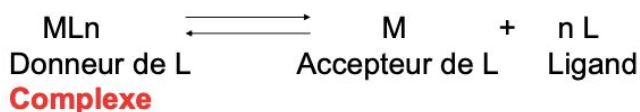
IX. Conclusion

I. Définitions :

Un complexe est constitué par deux entités constitué d'un **ion central** autour duquel sont coordonnés des atomes, des ions ou des molécules, appelés **ligands** ou **coordinats**.

Ces ligands sont liés souvent de manière **électrostatique**.

Une réaction de complexation est basée sur la formation d'un complexe constitué en général d'un ion métallique M (l'ion n'est pas forcément métallique) central accepteur d'un certain nombre de ligand L donneur d'une paire d'e⁻ libre.



Ici on n'a pas vraiment un échange, comme on a vu dans les réactions d'acide-base ou d'oxydo-réduction, d'un élément entre les deux espèces qui vont s'associer pour former un complexe. Le nombre de ligands peut être mol à mol ou il peut avoir plusieurs ligands qui peuvent se lier au même accepteur de ligands.

Exemple de complexe :

L'ion Cu^{2+} peut former un complexe avec l'ammoniac NH_3 , il faut 4 ligands ammoniac dans cet exemple. Cu^{2+} est l'ion métallique et NH_3 est le ligand. On observe un changement de couleur qui passe de bleu clair à bleu plus foncé lors de la formation du complexe. Ces réactions de complexation doivent plus ou moins être totales.

Ligand : coordinat

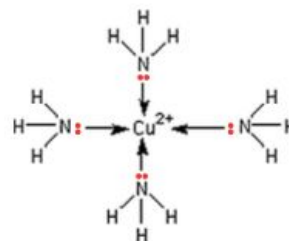
● Bases de Lewis qui peuvent être neutre ou sous forme d'ions avec des paires d' e^- non liants, un ion central coordinateur (souvent un cation) qui va accepter ces e^- non liants.

. ● Sur l'exemple qu'on a vu précédemment, on a des doublets non liants de NH_3 qui vont venir se coordonner avec Cu^{2+} .

Cation central : coordinateur

● C'est un acide Lewis (accepteur de Lewis) ou accepteur d' e^- d'un doublet non liant.

● Dans l'exemple c'est l'ion central Cu^{2+}



Différentes formes de complexes :

● Nombre de ligands :

- Linéaire : ions argent $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, chlorure CuCl_2 , or $[\text{AuCl}_2]^-$...

- Tétraédrique : ions zinc $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ions cyano $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, les chlorures $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ ou $[\text{MnCl}_4]^{2-}$...

Les complexes formés peuvent être neutres comme ils peuvent être chargés.

● Chélates : cas particulier de ligand

Une molécule de chélate peut avoir deux doublets non liants pour venir former le complexe.

Exemple : Ethylène diamine

Si on compare cet exemple avec l'exemple des ions Cu^{2+} avec les 4 ligands NH_3 , on va avoir le même apport en doublets non liants sauf qu'au lieu d'être apportés par 4 molécules on va avoir cet apport de 4 doublets non liants par 2 molécules.

II. Nomenclature :

1. Ions centraux :(pas apprendre tous les exemples par coeur)

Ils existe de nombreux ligands, on a vu précédemment des ligands neutres cependant il existe aussi des ligands anioniques. On n'aura pas de ligand cationique avec un cation en ion central pour des raisons de répulsion.

Exemples de quelques cations : Cr^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} ... 2.

2. Ligands

→ **Neutres**

- › H_2O
- › NH_3 amine
- › NO nitrosyle
- › CO carbonyle
- › $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
éthylène diamine
- › ...

→ **Anioniques**

- › F^- fluoro
- › SCN^- thiocyno
- › NO_2^- nitro
- › CO_3^{2-} carbonato
- › O_2^- oxo
- › $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ oxalato
- › CN^- cyano
- › SO_4^{2-} sulfato
- › EDTA
éthylènediaminetétraacéto
- › ...

EDTA = Éthylènediaminetétraacétate, c'est un réactif très utilisé en réactions de complexation (ligand à connaître).

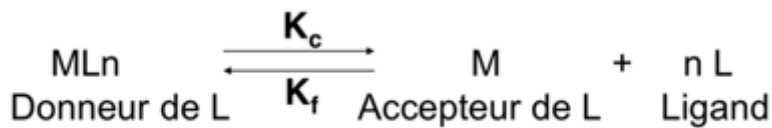
3. Nomenclature :

Le nom du complexe nous donne sa formule brute (sa composition).

- Nombre de ligands : Di, tri, tétra, penta, hexa, hepta, ...
- Noms des ligands :
 - Fluoro, aqua(H_2O), amine, cyano...
 - Si différents ligands : Ordre alphabétique
- Si l'ion complexé est un anion, le suffixe ate est ajouté au nom du métal - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ = hexacyanoferrate II
 - Il a 6 ligands (hexa-), le nom du ligand est cyano (CN) et il complète le fer (-ferr). Comme un anion (-CN) complète le fer alors on rajoute -ate.

- Degré d'oxydation du métal : chiffre romain en fin de nom de molécule - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ = hexacyanoferrate II
- Charge totale du complexe = Σ charge de l'ion + charge des ligands.

III. Constante de dissociation(de complexation)



Constante de complexation ou de **dissociation** K_c (ou K_d) ou constante de stabilité d'état :

L'équilibre de la réaction est vers la droite

$$\rightarrow K_c = \frac{[\text{M}].[L]^n}{[\text{ML}_n]}$$

Constante de **formation** K_f : (Constante de stabilité β ou K_s, mais nommée K_f dans le cours car la constante de précipitation est nommée aussi K_s)

L'équilibre de la réaction est vers la gauche.

$$\rightarrow K_f = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}].[L]^n} = 1/K_c$$

On peut utiliser les logarithmes pour faciliter l'utilisation des nombres : $pK_c = -\log K_c$ et $pK_f = -\log K_f$

Ces constantes sont importantes en effet elles vont nous permettre de décrire la stabilité des complexes des uns par rapport aux autres, ici on a pas vraiment d'échange d'espèce, on a deux espèces qui vont se complexer l'un à l'autre c'est pour cela qu'on parle de stabilité des complexes.

A. Force des donneurs et accepteurs de ligands :

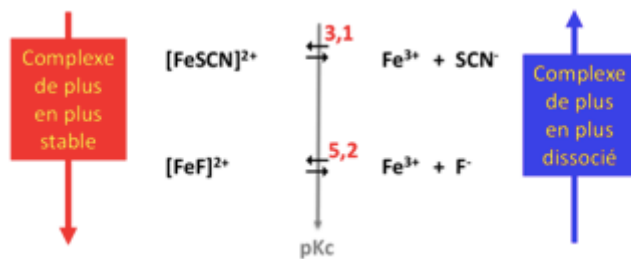
Les complexes les plus stables sont ceux dont :

- le pK_c est le plus élevé (K_c la plus faible)
- pK_c > 5, complexe stable
- K_f la plus élevée (pK_f le plus faible)

Si on veut utiliser des réactions de complexation dans des dosages, on veut que la réaction soit totale et rapide, donc on utilisera le complexe le plus stable.

Les complexes les moins stables sont ceux dont :

- $pK_c < 5$, complexe peu stable



Exemple : complexe tétracyanomercurate II

Rappel nomenclature : 4 ligands (tétra) associés à l'ion métallique (cation) du mercure (mercure) avec un niveau d'oxydation de 2 (II).

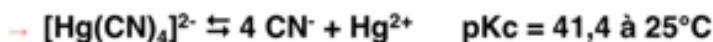
Ils sont associés à des ions cyano CN^- (cyano).

On voit ici, son $pK_c = 41,4$ ce qui est énorme, cela nous indique que ce complexe va être très stable = équilibre complètement déplacé vers la gauche. Il n'y aura quasiment plus des 2 espèces CN^- et Ag^{2+} en solution.

A partir de ces constantes la on peut savoir quelles sont les espèces en solution, on voit que la quantité qu'il faut pour complexer Ag^{2+} , est de 4 ligands CL^- qui s'associe avec cet ion métallique, donc la concentration en ion central métallique est 4 fois plus faible que le nombre de ligand que l'on a autour.

On met cette substance là en solution à 0,1 M et à partir de cette constante la on peut en déduire comment va se dissocier ce complexe et quelle quantité on obtiendra les ions Cl^- et Ag^{2+} .

Si on fait une approximation, la concentration du complexe serait à peu près de 0,1 M, pour la simple et bonne raison que cette constante est énorme est donc très stables par conséquent il y a très peu de chance que le complexe se dissocie. Nous allons vérifier cela par le calcul.



→ en solution à 0,1 M

› $K_c = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$ où $[Hg^{2+}] = \frac{1}{4} [CN^-]$ et $[Hg(CN)_4]^{2-} \approx 0,1 \text{ M}$

› $10^{-41,4} = \frac{[Hg^{2+}].[CN^-]^4}{[Hg(CN)_4]^{2-}}$

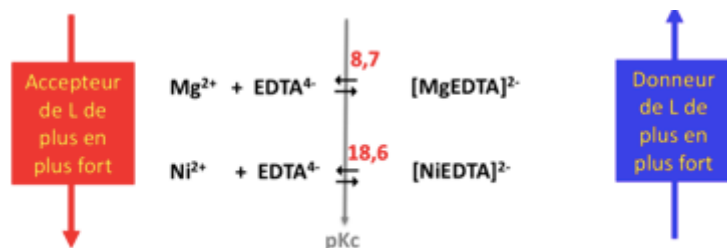
› $10^{-41,4} = \frac{1}{4} \frac{[CN^-].[CN^-]^4}{0,1}$

› $[CN^-]^5 = 0,4 \cdot 10^{-41,4}$

› $[CN^-] = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

Les calculs précédents nous permettent de vérifier que l'on a bien d'infime quantité de ces deux espèces non complexé est de l'ordre de 10^{-9} , ce qui extrêmement dilué (Pour avoir la contraction en ion Ag^{2+} on divise par 4).

B. Prévisions des réactions

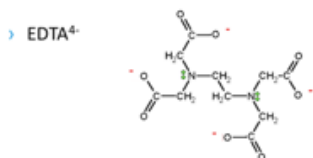
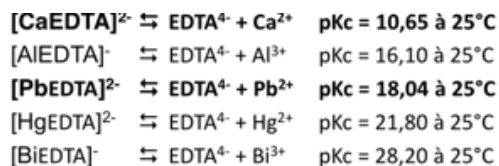


- Un donneur de ligand (complexe MLn) , ne peut réagir qu'avec un accepteur de ligand L qui a un pKc supérieur au sien .
- Un accepteur de ligand L ne peut réagir qu'avec un donneur de ligand qui a un pKc inférieur au sien.

Ayant des pKc assez fort, on utilise beaucoup l'EDTA car il forme des complexe très stables. On l'utilise beaucoup en tant qu'espèce titrante dans des réaction de "complexométrie".

Si on a plusieurs ions qu'on veut faire réagir avec l'EDTA, avec ce classement on peut savoir lequel des complexe va être le plus stable des deux, et donc quel ion métallique va réagir en premier.

Ici , ces complexes sont stables(voir pKc), celui qui va se former en premier est le plus stable est donc ici l'ion nickel.



EDTA possède 4 charges moins (4 fonctions acides faibles).

1 ligand donne deux paires d'ions non liants qui, va former le complexe ainsi il se lit deux fois avec l'ion mais la stoechiométrie avec cet anion est 1-1 càd qu'on aura généralement 1 ion métallique pour 1 EDTA.

Si j'ai du plomb ou du calcium dans ma solution, le complexe le plus stable est le plomb, c'est ce qu'on retrouve dans le saturnisme, j'ai du plomb dans le sang et que je prend de l'EDTA, on verra qu'il formera un complexe préférentiellement avec le plomb (Pb) qu'avec le calcium (Ca) dû à la différence de pK_c .