



## **RONÉOS DFGSP2 2020 - 2021**

### **UE PL2.13 : SCIENCES ANALYTIQUES 7-8**

**Date : 23/10/20**

**Enseignant : GAUDIN Karen**

**Plage horaire : 10h30- 12h30**

**N°ISBN :978-2-37366-091-3**

Ronéistes :\_HELENE Samuel [samuelhelene1812@gmail.com](mailto:samuelhelene1812@gmail.com)

BISSOONAUTH Medhavi [smriti.bissoonaauth@gmail.com](mailto:smriti.bissoonaauth@gmail.com)

## **Réaction de Complexation**

### **Plan du cours :**

#### **III - Constante de complexation**

A - Force des donneurs et accepteurs de ligands

B - Prévisions des réactions

#### **IV - Calcul des concentrations de L et de M**

A - Calcul de pL

B - Calcul de pM

#### **V - Influence du pH sur la complexation**

#### **VI - Application quantitatives de la complexation**

A - Mise en évidence du point d'équivalence

B - Dosage de pureté

#### **VII - Applications**

A - Chimie des solutions

B - Pharmacie

C - Biologie

#### **VII - Conclusion**

### III. Constante de dissociation (de complexation) :

#### 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
- Le  $pK_f$  est le plus faible ( $K_f$  le plus élevé)

**NB :**  $pK_c$  et  $pK_f$  évolue en sens inverse. Plus  $pK_f$  augmente plus le complexe sera instable. Les complexes les moins stables sont ceux dont :

- $pK_c < 5$ , complexe peu stable

#### B. Prévisions des réactions

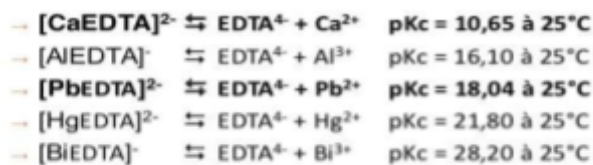


Avec les  $pK_c$ , on peut aussi prévoir quels échanges on peut avoir dans une solution.

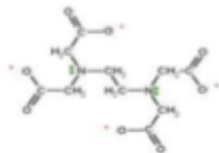
- Un **donneur de ligand** (complexe  $ML_n$ ), ne peut réagir qu'avec un **accepteur de ligand L** qui a un  **$pK_c$  supérieur au sien**.
- Un **accepteur de ligand L** ne peut réagir qu'avec un **donneur de ligand** qui a un  **$pK_c$  inférieur au sien**.

Dans l'exemple en haut, on voit que l'EDTA peut former les ions complexes stables avec  $Mg^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ , car les  $pK_c$  sont tous les deux supérieurs à 5. Cependant, si on ajoute des ions  $Ni^{2+}$  dans une solution contenant des complexes  $[MgEDTA]^{2-}$ , les ions  $Ni^{2+}$  vont déplacer les ions  $Mg^{2+}$  du complexe pour former des  $[NiEDTA]^{2-}$ . C'est parce que le  $pK_c$  du complexe  $[NiEDTA]^{2-}$  est supérieur au  $pK_c$  de  $[MgEDTA]^{2-}$ , et  $[NiEDTA]^{2-}$  est donc plus stable.

N.B : Ceci n'est valide que si les concentrations des ions métalliques sont largement supérieures à celle de l'EDTA. Si l'EDTA est en excès, les deux complexes vont se former et vont être stables.

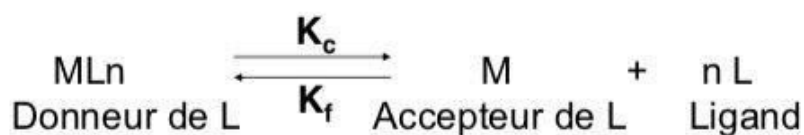


EDTA<sup>4-</sup>



l'EDTA est un anion 4-, il a 4 fonctions COOH qui peuvent passer COO-, c'est un **acide faible** à 4 fonctions acides donc il a 4 pKa.

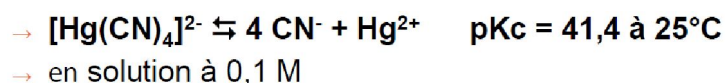
#### IV. Calcul des concentrations en ligand (Ln) et accepteur (M)



Une mole du complexe MLn se dissocie pour donner une mole de Métaux et n moles de Ligand.

- $[\text{L}] = n[\text{M}]$
- $[\text{M}] = 1/n [\text{L}]$
- $C = [\text{MLn}]$

Les Kc nous permettent de calculer la concentration des espèces en solution.



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

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

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

$\triangleright [\text{CN}^-]^5 = 0,4 \cdot 10^{-41,4}$

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

On voit ici, grâce à son pKc, que ce complexe va être **très stable = équilibre complètement déplacé vers la gauche**. Il n'y aura quasiment plus des 2 espèces CN<sup>-</sup> et Hg<sup>2+</sup> en solution.

### A. Calcul de pL dans le cas d'une solution de ML<sub>n</sub>

On a :

$$[M] = 1/n [L] \text{ et } C = [ML_n]$$

Soit :

$$\rightarrow K_c = \frac{[M].[L]^n}{[ML_n]}$$

$$\rightarrow K_c = \frac{[L].[L]^n}{nC}$$

$$\rightarrow K_c = \frac{[L]^{n+1}}{nC}$$

$$\rightarrow [L]^{n+1} = n C K_c$$

$$\rightarrow (n + 1)\log[L] = \log nC + \log K_c$$

$$\rightarrow -\log[L] = \frac{1}{(n+1)} (-\log nC - \log K_c)$$

Donc :

$$\rightarrow pL = \frac{1}{(n+1)} (pK_c - \log nC)$$

$$\text{Si } n = 1 \quad pL = \frac{1}{2} (pK_c - \log C)$$

Si on prend un complexe qu'on met en solution, connaissant sa concentration, son pK<sub>c</sub>, on pourra déterminer la concentration en **ligand** qui reste en solution. Par exemple,

Dans 1L d'eau, on dissout :

- 0,1 mole de CaCl<sub>2</sub> (qui est un sel et non un complexe)
- 0,1 mole de EDTANa<sub>4</sub>

Quelle est la concentration [EDTA<sup>4-</sup>] ?

- › pK<sub>c</sub> (Ca EDTA)<sup>2-</sup> = 10,7 avec
- › (Ca EDTA)<sup>2-</sup> ⇌ EDTA<sup>4-</sup> + Ca<sup>2+</sup>

Etant donné que le  $pK_c$  du  $[\text{CaEDTA}]^{2-}$  est très élevé,  $[\text{CaEDTA}]^{2-}$  est très stable et donc la réaction va se faire que vers la gauche. Donc tous les ions  $\text{Ca}^{2+}$  vont se complexer avec l'EDTA.

Donc  $(\text{Ca EDTA})^{2-} \approx 0,1 \text{ mol}$

$$\text{Soit } pL = \frac{1}{2} (pK_c - \log C) = \frac{1}{2} (10,7 - \log 0,1) = 5,85$$

$$\text{d'où } [L] = [\text{EDTA}^{4-}] = 10^{-5,85} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

### B. Calcul de pM dans le cas d'une solution de $\text{ML}_n$

On a :

$$[L] = n [M] \text{ et } C = [\text{ML}_n]$$

Soit :

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

$$\rightarrow K_c = \frac{[M] \cdot [nM]^n}{C}$$

$$\rightarrow K_c = \frac{n^n [M]^{n+1}}{C}$$

$$\rightarrow [M]^{n+1} = \frac{CK_c}{n^n}$$

$$\rightarrow -\log[M] = \frac{1}{(n+1)} \left( -\log \frac{C}{n^n} - \log K_c \right)$$

Donc :

$$\rightarrow pM = \frac{1}{(n+1)} (pK_c - \log \frac{C}{n^n})$$

De la même façon, si  $n = 1$ , alors

$$\text{Si } n = 1 \quad pM = \frac{1}{2} (pK_c - \log C)$$

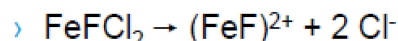
Si on prend un complexe qu'on met en solution, connaissant sa concentration, son  $pK_c$ , on pourra déterminer la concentration en **métal** qui reste en solution.

Exemple :

On prépare une solution de  $\text{FeFCl}_2$  à 0,1M. (les ions  $\text{Cl}^-$  sont spectateurs et ne font pas partie du complexe. Ils assurent juste la neutralité de la solution)

Quelle est la concentration  $[\text{Fe}^{3+}]$  ?

Quand on met cette espèce en solution, ça va complètement se dissocier :



Soit :



$$pK_c (\text{FeF})^{2+} = 5,5$$

$$\rightarrow \text{Soit } p[\text{Fe}^{3+}] = \frac{1}{2} (pK_c - \log C) = \frac{1}{2} (5,5 - \log 0,1) = 3,25$$

$$\rightarrow \text{d'où } [\text{Fe}^{3+}] = 5,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

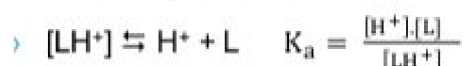
## V. Influence du pH sur la réaction de complexation

Le pH peut influencer directement la constante de complexation car beaucoup de ligands servant à former des complexes ont des propriétés acido-basiques.

Exemples : l'EDTA, le  $\text{NH}_3$ , le  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , ...

Le pH va influencer la forme de ces ligands et déterminer s'ils peuvent se complexer ou pas. On doit noter que cela ne s'applique qu'à des espèces faibles, car pour les espèces fortes, la dissociation dans l'eau ne dépend pas du pH (elles sont tout le temps dissociées).

### → Equilibre acide-base



### → Equilibre de complexation



On peut calculer, en faisant apparaître dans la constante de complexation le rôle des protons  $\text{H}^+$ , la **constante apparente de dissociation**.

$$L_T = [\text{L}] + [\text{LH}^+] = [\text{L}] + \frac{[\text{H}^+][\text{L}]}{K_a} = [\text{L}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)$$

$$\rightarrow K'_c = \frac{[\text{M}][L_T]}{[\text{ML}]} = \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]} [\text{L}] \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right) = K_c \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)$$

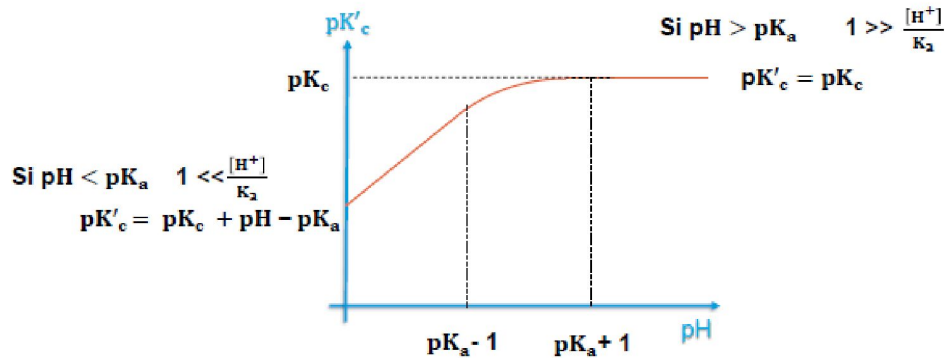
$L_T$  est la concentration en ligand totale (le ligand sous toutes ses formes).

⚠ Ne pas confondre  $K_c$  et  $K'_c$  :

- $K_c$  (constante de complexation) qui ne fait apparaître que la concentration en ligand  $[\text{L}]$ .
- $K'_c$  (constante apparente de dissociation) fait apparaître à la fois  $[\text{L}]$  et les protons  $[\text{LH}^+]$ .

Donc :

$$pK'_c = pK_c - \log \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)$$



- Entre  $pK_a - 1$  et  $pK_a + 1$ , il y a autant de ligand sous forme moléculaire  $[L]$  que sous forme ionisé  $[LH^+]$ .
- Si j'**augmente le pH**,  $[H^+]$  diminue donc  $pK'_c$  tend vers  $pK_c$ . Quand le  $pH$  est en-dessus du  $pK_a$ ,  $[H^+]$  devient négligeable (égal à 0). Donc :

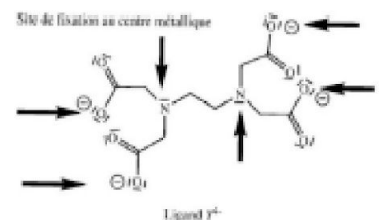
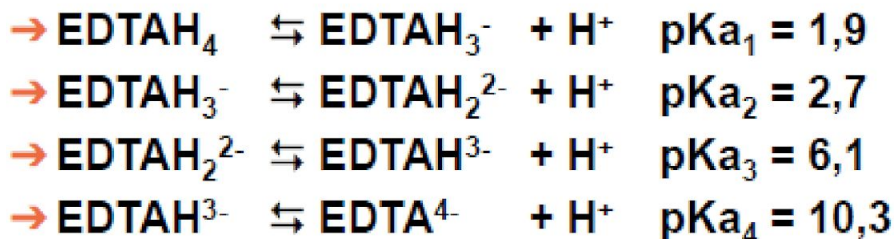
$$pK'_c = pK_c$$

- Si je **diminue le pH en dessous du  $pK_a$** ,  $[H^+]$  ne devient plus négligeable. Donc  $[H^+]/K_a$  est largement supérieur à 1. Donc, on obtient :

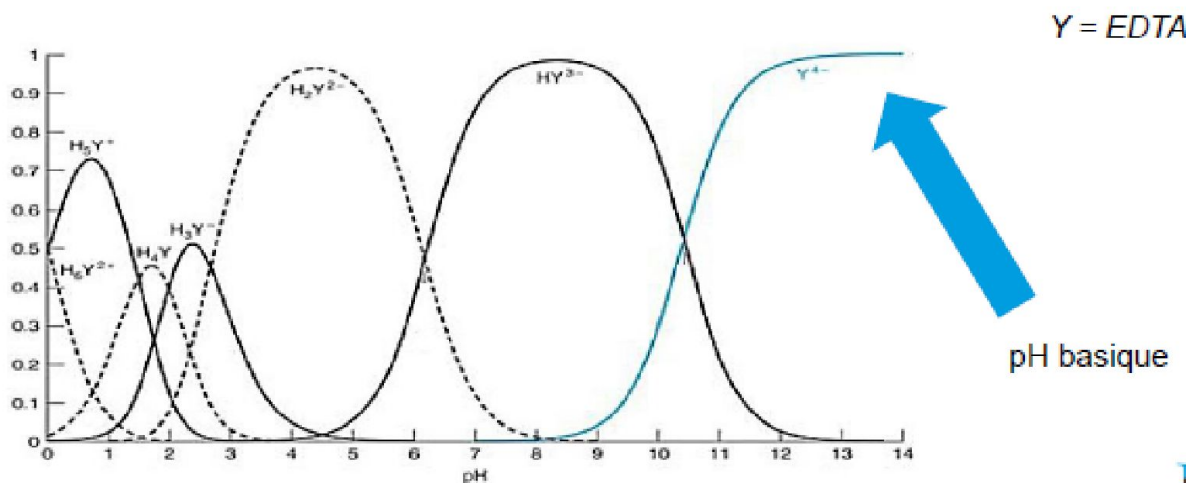
$$pK'_c = pK_c + pH - pK_a$$

On voit que plus le  $pH$  diminue, moins le complexe est stable. Si le  $pK'_c$  descend en dessous de 5, le complexe devient instable. Ça peut aussi influencer la vitesse de formation du complexe ; à des  $pH$  élevés, on forme des complexes plus rapidement.

Encore une fois, on voit ici l'**EDTA**, acide faible, avec  $4H^+$  qui peuvent partir, soit 4  $pK_a$ . On voit ici les 4 espèces principales de l'EDTA présentes en solution.

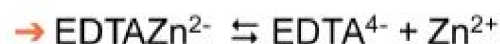


Cependant, il y a deux atomes de N sur l'EDTA qui peuvent se protoner, à des  $pH$  assez bas, donnant deux espèces additionnelles (on ne nous a pas donné leurs  $pK_a$  mais on les voit sur le graphique) :



On voit que quand le pH est de 10,3 (=  $pK_a$ ), on a les formes  $[EDTA]^{4-}$  et  $[EDTAH]^{3-}$  en solution. Si on veut former des complexes rapidement et de manière totale, on voit qu'on doit se mettre à pH basique, voire en dessus de 10,3. Au pH de 11,3, tous les EDTA sont sous forme ionisée.

Exemple :



On cherche :

$\rightarrow pK'_c$  à pH = 10,3 ?

- ›  $pK_c(EDTAZn^{2-}) = 16,5$
- ›  $pK_a(EDTAH^{3-}/EDTA^{4-}) = 10,3$

La constante de dissociation  $K_c$  est :

$$K_c = \frac{[Zn^{2+}][EDTA^{4-}]}{[EDTAZn^{2-}]}$$

La constante apparente de dissociation  $K'_c$  est :

$$K'_c = \frac{[Zn^{2+}] \cdot ([EDTA^{4-}] + [EDTAH^{3-}])}{[EDTAZn^{2-}]}$$

$$K'_c = K_c \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$$

Comme  $pH = pK_a$ , = 1, donc

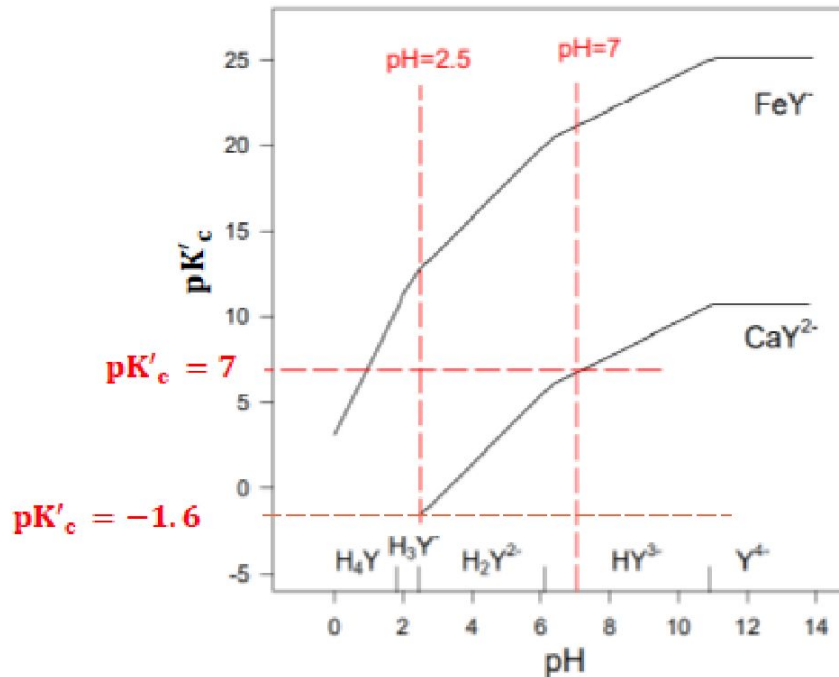
$$K'_c = 2 K_c$$



$$pK'_c = -\log K'_c = pK_c - \log 2 = 16,2$$

On note que la constante de complexation a un peu diminué. Cela dit, on a toujours un complexe très stable.

Ces calculs peuvent nous indiquer à quel pH on peut réaliser le dosage d'un cation métallique avec un ligand (ex : EDTA).



Y = [EDTA]

Dans ce graphique, on note :

- A des pH très basiques, on a la forme  $Y^{4-}$  qui est majoritaire. A ce stade,  $K_c = K'_c$ .
- $FeY^-$  a un  $pK_c$  plus grand que  $CaY^{2-}$ . Cela dit, à des pH basiques, on a toujours les deux complexes qui sont stables ( $pK_c \gg 5$ ).
- Au fur et à mesure qu'on diminue le pH,  $pK'_c$  diminue.
- Au  $pH = 2,5$ , le  $pK'_c$  de  $CaY^{2-}$  est égal à  $-1,6$  et donc on n'a plus de complexe qui puisse se former (les ions sont sous formes dissociées). Cependant, le  $pK'_c$  de  $FeY^-$  est environ 12-13 à ce même pH. Donc on peut encore former des complexes  $FeY^-$ , ce qui veut dire que tous les EDTA en solution vont se complexer avec  $Fe^{3+}$  et pas avec  $Ca^{2+}$ . Ceci veut dire qu'à un pH acide, on peut doser des ions  $Fe^{3+}$  dans une solution de  $Fe^{3+}$  et  $Ca^{2+}$  avec de l'EDTA (quitte à avoir une réaction moins rapide).

## VI. Applications quantitatives de la réaction de complexation

### A. Mise en évidence du point d'équivalence



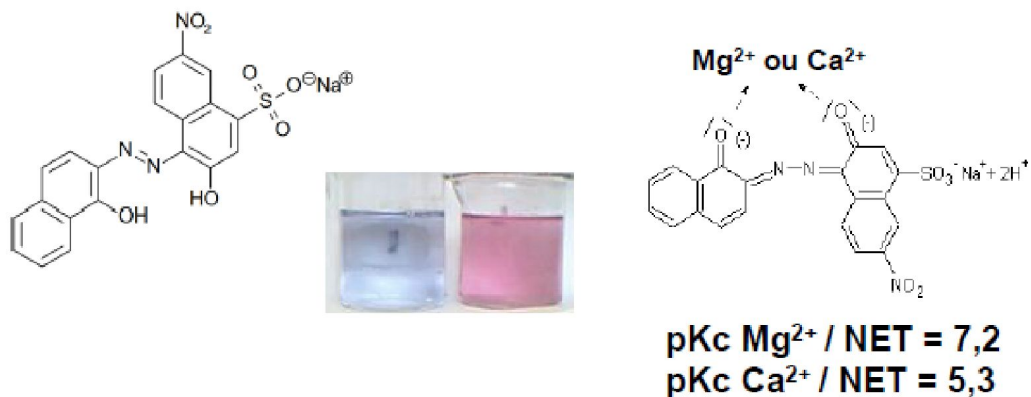
Dans ce cas-ci, on doit d'abord savoir comment on va voir l'équivalence. On peut le voir:

- Par une variation de potentiel, dû à des changements d'ionisations entre ions libres et ions complexés.
- Par des indicateurs colorés (souvent des ions métalliques qui vont faire des complexes avec les ligands concernés). Le pKc de l'indicateur doit être plus faible que celui du complexe qui va se former durant le titrage (sinon le réactif titrant va immédiatement se complexer avec l'indicateur quand on va la verser dans la solution provoquant instantanément un changement de couleur ; on ne verra pas l'équivalence), mais doit quand même être plus grand que 5. Il faut aussi que la forme libre et la forme complexée de l'indicateur n'aient pas la même couleur.

Indicateur	pH	Ions métalliques
Noir ériochrome T	7,5 – 10,5	Ba, Ca, Mg, Zn
Murexide	6 – 13	Ca, Ni, Cu

On voit aussi que pour ces indicateurs, la formation de leur complexe dépend du pH, car ce sont aussi des bases faibles. C'est un facteur qu'on doit prendre en compte quand on décide de l'indicateur à utiliser.

Concernant le Noir Eriochrome T (NET) :



Etant donné que le  $pK_c [Mg^{2+}/EDTA] > pK_c [Mg^{2+}/NET]$  et que le  $pK_c [Ca^{2+}/EDTA] > pK_c [Ca^{2+}/NET]$ , on peut donc utiliser NET comme indicateur coloré lors du dosage de  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  par EDTA.

*Que se passe t'il lors du dosage ?*

En solution, on va avoir les ions  $Mg^{2+}$ , on ajoute le Noir Eriochrome T : ma solution sera **rose** car le complexe va se former. Si maintenant je rajoute l'EDTA pour faire la complexation avec  $Mg^{2+}$  libres ( *rappel : on ne met que très peu d'indicateur coloré donc il reste beaucoup d'ions*) ma réaction, avant l'équivalence, restera rose car tous les  $Mg^{2+}$  n'ont pas été consommés. Lorsqu'on arrive à l'équivalence, l'EDTA va venir remplacer le NET (indicateur coloré) en association avec  $Mg^{2+}$  car il est plus stable ( $pK_c$  supérieur). La molécule de NET ne sera plus complexée avec  $Mg^{2+}$  et la solution va devenir bleue.

## B. Dosage de pureté



**9,7 mL**  
correspondant au  
point équivalent

**0,1 mol.L<sup>-1</sup> EDTANa<sub>4</sub>**

**0,1 g de nitrate de  
calcium pur à X%**

**75 mL**

*Solution  
tamponnée à pH  
11,5*

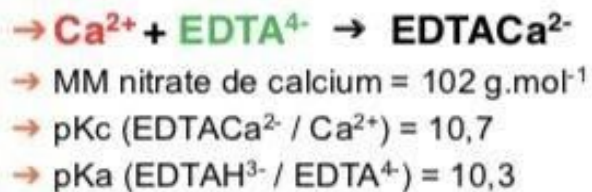
On a une constante très favorable

$$\rightarrow pK_c (\text{CaEDTA}^{2-}) = 10,7$$

On va donc pouvoir faire cette réaction de manière totale et calculer le % de pureté du Nitrate de Calcium.

La solution tamponnée est à pH 11,5 donc au-dessus du pKa de l'EDTA (10,3) pour que celui-ci soit sous la forme  $\text{EDTA}^{4-}$  pour favoriser la formation du complexe  $[\text{CaEDTA}]^{2-}$  le plus possible.

On a :



On calcule  $x$  (on ramène à 1000 car on est en mL)

Avec  $x$  : le % de pureté

$$\rightarrow (0,1 \times 9,7) / 1000 = 0,1 / 102 \times x / 100$$

$$\rightarrow x = (0,1 \times 9,7 \cdot 10^{-3}) \times 102 \times 100 / 0,1$$

$$\rightarrow x = 98,9\%$$

Mon dosage prouve que le produit est pur à 98,9%. Ici, c'est conforme car la limite est de 98% pour cette matière-là. (*ne pas apprendre cette limite de pureté*).

## VII. Applications

### A. Chimie des solutions

- Solubiliser un métal contenu dans un minerai (ex : Or (Au) solubilisé sous forme de complexe  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ )
- Caractériser la présence d'une espèce chimique par formation d'un complexe coloré.

## B. Pharmacie

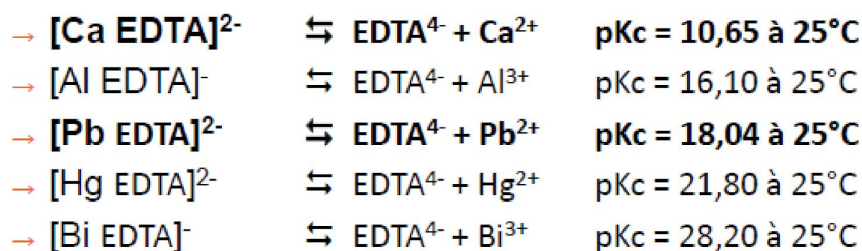
- Complexe de Pt dans le traitement de certains cancers.  
Ex : cis-diaminedichloroplatine(II), communément appelé cisplatine.



- Complexes de gadolinium = agents de contraste en imagerie IRM

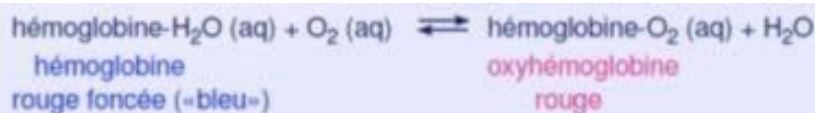
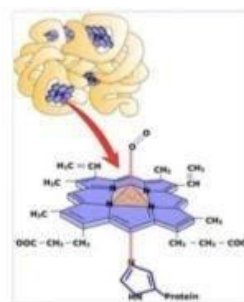
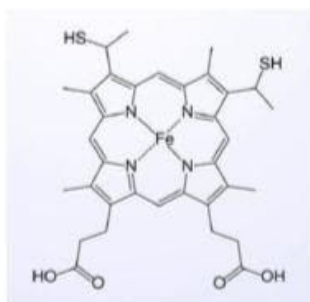


- Dans le traitement du saturnisme (intoxication au plomb), on peut injecter de  $[\text{CaEDTA}]^{2-}$ . Il a un  $pK_c$  plus faible que celui de  $[\text{PbEDTA}]^{2-}$ . Il va donc y avoir un échange, où  $\text{Pb}^{2+}$  va déplacer le  $\text{Ca}^{2+}$  pour former  $[\text{PbEDTA}]^{2-}$  et ainsi il pourra être éliminé du corps.



## C. Complexation en biologie

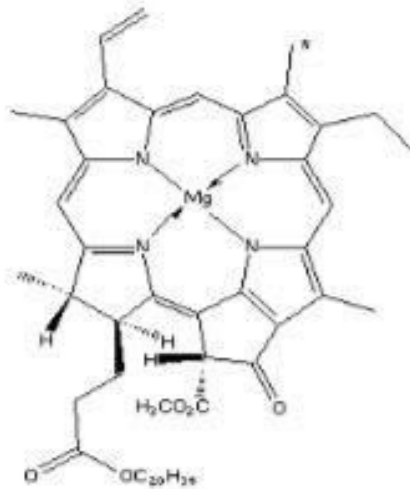
- Hémoglobine (elle ne s'y attarde pas plus que ça) :



CN<sup>-</sup> et CO forment des complexes plus stables avec l'hémoglobine que celui formé par l'O<sub>2</sub> ⇒ asphyxie (site inaccessible)

- Chlorophylle (idem)

Complexe organisé autour de l'ion  $Mg^{2+}$  qui absorbe la lumière et permet la photosynthèse.



### **VIII. Conclusion**

- ❖ Savoir ce qu'est un complexe
- ❖ Connaître la constante de complexation
- ❖ Comprendre un dosage en complexométrie
- ❖ Comment visualiser l'équivalence lors d'une réaction de complexation

# Réaction de Précipitation

## **Plan du cours :**

### **I – Définition**

- A. Précipitation
- B. Solubilité
- C. Constante de de solubilité

### **II – Paramètres influents**

- A - Influence d'ions  
communs
- B - Influence du pH

### **III – Applications quantitatives**

- A - Dosage direct
- B - Dosage indirect

### **IV– Applications qualitatives**

- A - Détection d'un ion
- B - Traitement d'échantillon : Précipitation protéique
- C - Détection et quantification d'un anticorps ou antigène

### **V- Objectifs du cours**

## I. Définitions

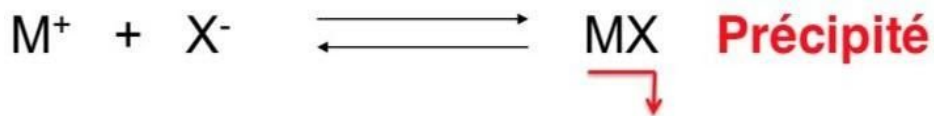
### A. Précipitation

La précipitation d'un composé a lieu lorsque sa **limite de solubilité** est atteinte (= limite de dissolution ou limite de solvatation).

La précipitation peut avoir lieu :

- Dans le cas d'une **molécule non ionisable**, régie par sa **solubilité intrinsèque**. (Ex : des molécules très lipophiles dans une solution aqueuse, comme du beurre dans de l'eau)
- Dans le cas d'un **composé ionisable** par son **produit de solubilité** : dans une solution, chaque ion peut être indépendamment soluble mais si on les met ensemble ils peuvent précipiter à leur rencontre. (Ex : un solide en solution)

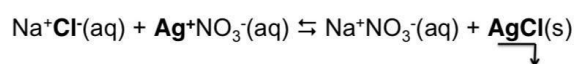
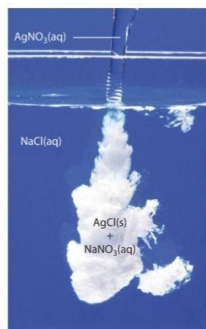
Dans le cas d'un composé ionisable, on peut écrire une réaction de précipitation lorsqu'il y'a formation d'un précipité (= un produit insoluble) entre deux espèces chimiques :



Rq : la flèche vers le bas montre qu'on parle bien d'un précipité.

#### Exemple de réaction de précipitation :

NaCl et AgNO<sub>3</sub> sont deux espèces parfaitement solubles dans l'eau, mais les mélanger conduira à la formation d'un précipité insoluble, AgCl.



Les réactions de précipitation peuvent être volontairement utilisés à des fins de dosage ou à des fins de purification de sels d'argents.



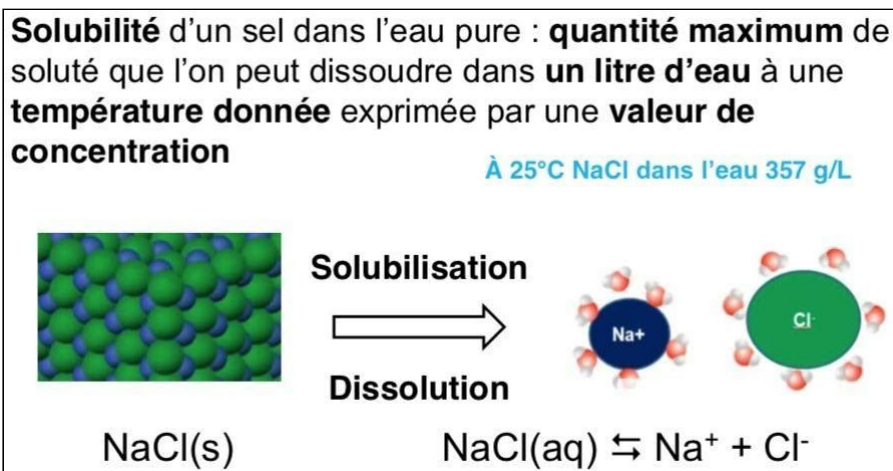
## B. Solubilité

La **solubilité**, c'est la capacité d'une substance appelée **soluté** à **se dissoudre** dans une **autre substance**, appelée **solvant**, pour former un mélange homogène appelé **solution**.

Trois facteurs jouent sur la solubilité :

- La nature du soluté
- La nature du solvant
- La concentration de l'un par rapport à l'autre

Il est donc important de savoir dans quoi on va solubiliser notre substance (en général de **l'eau** lorsque ce n'est pas précisé) mais on peut également déterminer des solubilités en dehors de l'eau, notamment lors de la fabrication des médicaments, où des substances actives ne sont pas solubles dans l'eau.



La limite de solubilité du NaCl dans l'eau est de 357 g/L donc si on passe à 360 g, on aura la formation d'un précipité. Il est aussi important de noter la notion de **température** qui joue sur la **solubilité**.

**Exemple de solubilités dans la pharmacopée européenne :**

→ Pharmacopée européenne				
Termes descriptifs	Volumes approximatifs de solvants en millilitres par gramme de substance			
Très soluble	inférieur à	1		
Facilement soluble	de	1	à	10
Soluble	de	10	à	30
Assez soluble	de	30	à	100
Peu soluble	de	100	à	1000
Très peu soluble	de	1000	à	10 000
Pratiquement insoluble	plus de			10 000

À 25°C NaCl  
← EAU 357 g.L<sup>-1</sup>  
← ETHANOL 0,5 g.L<sup>-1</sup>

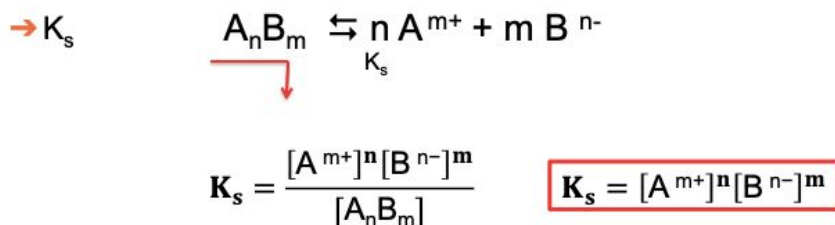
Les solubilités de toutes les molécules inscrites dans la pharmacopée européenne sont données. Un vocabulaire particulier est employé afin de décrire les limites de solubilisation (très soluble, peu soluble...). Ces différentes catégories se basent sur le nombre de ml du solvant requis pour solubiliser 1g de soluté.

Par exemple, nous avons 357g de soluté dans 1000 ml d'eau

Pour dissoudre 1g de soluté, nous avons besoin de  $(1000/ 357) = 2,8\text{ml}$ . Cette valeur correspond à la catégorie du facilement soluble (1-10 ml).

C'est très important de connaître les solubilités des molécules que l'on utilise dans les médicaments notamment pour les formuler et comprendre leur solubilité in vivo.

### C. Constante de solubilité (Ks) et Solubilité (s)



→ si  $[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m < K_s$  **solution limpide**

→ si  $[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m > K_s$  **précipité**

→  $pK_s = -\log K_s$

→  $s = \frac{[A^{m+}]}{n} = \frac{[B^{n-}]}{m}$  d'où  $K_s = (n s)^n (m s)^m$

$K_s$  représente l'équilibre vers la droite. Attention, on ne peut pas calculer la concentration d'un précipité dans une solution puisque c'est une espèce solide. Ainsi, on n'en tient pas compte lors du calcul du  $K_s$ .

$K_s$  n'est pas appelé constante solubilité mais produit de solubilité car c'est le produit des deux concentrations des espèces solubles en solution.

Si le produit de concentration est supérieur à  $K_s$ , on aura un précipité alors que si la concentration est inférieure à  $K_s$ , la solution sera limpide.

On peut donc établir à partir du  $K_s$ :

1. **Le  $pK_s = -\log K_s$**
2. **Solubilité des ions présents dans la réaction = (concentration des ions en solution) / (stœchiométrie de l'espèce en question)**

### Exemple de l'utilisation du pKs :

Les valeurs de **pKs** peuvent être utilisées pour **comparer les solubilités** des différents sels d'argent par exemple. Pour que cette comparaison puisse se faire, les stœchiométries doivent être identiques et l'espèce comparée doit être la même (ici c'est l'ion argent). En effet, dans le tableau suivant, pour toutes les espèces présentes, n et m sont égaux à 1.

$K_{s\text{AgCl}} = 10^{-9,7}$	<b>Précipité de plus en plus apparent</b>	$pK_{s\text{AgCl}} = 9,7$
$K_{s\text{AgSCN}} = 10^{-11,4}$		$pK_{s\text{AgSCN}} = 11,4$
$K_{s\text{AgBr}} = 10^{-12,0}$		$pK_{s\text{AgBr}} = 12,0$
$K_{s\text{AgI}} = 10^{-16,3}$		$pK_{s\text{AgI}} = 16,3$

🔥 Attention valable qu'entre composés de même type, ici **Ks = s<sup>2</sup>**

$S_{\text{AgNO}_3} = 12,7 \text{ mol/L}$	<b>Soluté de plus en plus soluble</b>
$S_{\text{AgCl}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$	
$S_{\text{AgSCN}} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	
$S_{\text{AgBr}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	
$S_{\text{AgI}} = 7,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$	

**Plus le pKs est grand, plus le ks est petit et moins l'espèce est soluble.**

Dans ce cas précis, vu que m et n sont égaux à 1, on peut dire que  $ks = (\text{solubilité})^2$ .

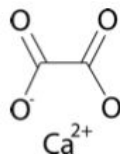
### Exemple de l'utilisation de la valeur calculée de la solubilité :

La valeur de **solubilité** peut aussi être utilisée pour prédire la stabilité du précipité.  
**Plus on a une solubilité importante, moins le précipité sera stable.**

#### → Quel précipité est le plus stable ou le moins soluble?

›  $K_s \text{ CaC}_2\text{O}_4 = 3,6 \cdot 10^{-9}$

›  $K_s \text{ MgC}_2\text{O}_4 = 7,9 \cdot 10^{-5}$



→  $K_s = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})] \cdot [(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}(\text{aq})] = s \cdot s = s^2$

→  $s_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \sqrt{K_s} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

→  $K_s = [\text{Mg}^{2+}(\text{aq})] \cdot [(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}(\text{aq})] = s \cdot s = s^2$

→  $s_{\text{MgC}_2\text{O}_4} = \sqrt{K_s} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans les deux cas, la solubilité est très faible et il y a formation d'un précipité cependant, le précipité de calcium a une solubilité plus faible et donc une plus grande stabilité.

## II. Paramètres influents

Plusieurs paramètres peuvent influencer la précipitation d'un soluté, comme la **présence d'ions communs** entre différentes espèces chimiques, le **pH**, la **température**, etc.

### A. Influence d'ions communs.

Nous avons vu que si nous mettions Ag et Cl ensemble en solution il va y avoir formation d'un précipité de manière stable et rapide. Un précipité en solution est appelé une suspension.

Que se passerait-il si nous mettions en suspension ce précipité dans une solution d'Ag<sup>+</sup> provenant de AgNO<sub>3</sub> ?

→ Suspension de AgCl dans une solution  $\text{Ag}^+$  provenant de  $\text{AgNO}_3$

→ *Solubilité de AgCl dans une solution de  $\text{AgNO}_3$  ?*

- ›  $\text{AgNO}_3$   $10^{-3}$  M donc  $[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-] = 10^{-3}$  M
- ›  $K_{s \text{ AgCl}} = 10^{-9,7}$

→ **s** solubilité de AgCl dans l'eau  $K_{s \text{ AgCl}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = s \times s = 10^{-9,7}$

→ donc **s** =  $\sqrt{K_{s \text{ AgCl}}} = \sqrt{10^{-9,7}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

→ **s'** solubilité de AgCl dans cette solution d'  $\text{AgNO}_3$  où  $[\text{Cl}^-] = s'$  et  $[\text{Ag}^+] = 10^{-3} \text{ M} + s'$

- ›  $K_{s \text{ AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = (10^{-3} \text{ M} + s') \times s'$
- › Pour que  $K_s$  soit toujours vérifiée il faut que  $s' < s$

N.B: Les ions en commun ici sont les ions  $\text{Ag}^+$ . On utilise le produit de solubilité afin de trouver la molarité des ions  $\text{Ag}^+$  et de  $\text{NO}_3^-$ . Vu que  $\text{AgNO}_3$  est complètement soluble dans l'eau la concentration d'ions  $[\text{Ag}^+] = [\text{NO}_3^-] = [\text{AgNO}_3] = 10^{-3} \text{ mol/L}$ .  
Nous voyons donc que la **solubilité diminue en ajoutant la solution de  $\text{AgNO}_3$** .

De même, que se passerait-il si nous mettions en suspension ce précipité dans une solution de  $\text{Cl}^-$  provenant de KCl ?

→ Suspension de AgCl dans une solution  $\text{Cl}^-$  provenant de KCl

→ *Solubilité de AgCl dans une solution de KCl ?*

- › KCl  $10^{-2}$  M donc  $[\text{K}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-2}$  M

→ **s** solubilité de AgCl dans l'eau donc  $s = \sqrt{10^{-9,7}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

→ **s'** solubilité de AgCl dans cette solution donc  $[\text{Ag}^+] = s'$  et  $[\text{Cl}^-] = 10^{-2} \text{ M} + s'$

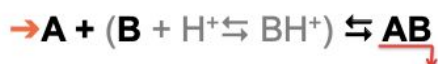
- ›  $K_{s \text{ AgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = s' \times (10^{-2} \text{ M} + s')$
- › Pour que  $K_s$  soit toujours vérifiée il faut que  $s' < s$

Ainsi, lorsqu'on ajoute un ion commun en solution, on s'aperçoit que la solubilité diminue encore. Dès qu'on va rajouter un des ions qui sert au précipité on abaisse la solubilité de l'espèce.

## A. Influence du pH

Le pH peut avoir une influence s'il vient parasiter la réaction. En effet les ions  $H^+$  ou  $OH^-$  peuvent **participer directement** à la formation d'un précipité ou alors **empêcher que l'un des réactifs soit sous la bonne forme pour que la réaction se produise**.

**Exemple de l'influence du pH :  $H^+$  participe au produit de solubilité en modifiant la bonne forme des réactifs.**



→  $K_s = [A][B]$  où  $s = [A] = ([B] + [BH^+])$  et  $K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$

→  $s = [B] + \frac{[B][H^+]}{K_a}$

→  $s = [B] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$

→  $s = \frac{K_s}{s} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$

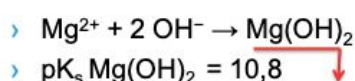
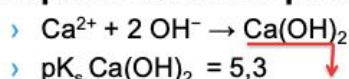
→  $s^2 = K_s \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)$

→  $s \nearrow$  quand  $pH \searrow$

Si nous voulons que le précipité se forme, c'est-à-dire abaisser la solubilité, il faut augmenter le pH dans le cas où l'espèce étudiée est une base faible et potentiellement ionisée. Ainsi, quand un des éléments est une base faible, pour éviter qu'il se forme en acide faible conjugué, on se place au-dessus de son  $pK_a$  pour augmenter le pH et diminuer la solubilité, ce qui favorise la précipitation. Si on fait l'inverse, on favorise l'équilibre comme vu ci-dessus.

**Exemple d'influence du pH:  $OH^-$  ion participe directement au produit de solubilité.**

→ **A quelle valeur de pH se forme ces précipités?**



→  $K_s = [Ca^{2+}_{(aq)}] \times ([OH^-_{(aq)}])^2 = s \times 4s^2 = 4s^3$  où  $[OH^-_{(aq)}] = 2s$

→  $s Ca(OH)_2 = \sqrt[3]{(K_s/4)} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

→ Donc  $[OH^-] = 2s = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  donc  $[H_3O^+] = 4,6 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$   
donc **pH = 12,3**

→  $K_s = [Mg^{2+}_{(aq)}] \times ([OH^-_{(aq)}])^2 = 4s^3$

→  $s Mg(OH)_2 = \sqrt[3]{(K_s/4)} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et **pH = 10,5**

Dans le cas ci-dessus, nous comparons la solubilité des espèces suivantes:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Dans les deux cas, les ions  $\text{OH}^-$  sont impliqués dans l'équation de produit de solubilité. Le pH affecte donc la réaction de précipitation des deux espèces. Comment calculer le pH minimum à partir duquel leurs précipités respectifs sont formés?

- En comparant les valeurs du **pKs**, nous voyons que le ks du calcium est supérieur à celui de  $\text{Mg}^{2+}$ . Cela implique que le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est plus **soluble** que le  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .
- Attention, ici le rapport de stœchiométrie est de 2:1. Il faut tenir compte de cette stœchiométrie lorsqu'on calcule la solubilité à partir des valeurs de Ks données.
- Une fois la solubilité calculée, nous pouvons calculer la concentration des ions  $\text{OH}^-$ .
- En utilisant le ke de l'eau, nous trouvons la concentration correspondante de  $\text{H}_3\text{O}^+$  afin de calculer le **pH**.

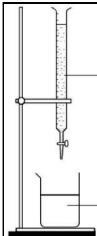
$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

**Conclusion:** Les ions  $\text{OH}^-$  précipitent les ions  $\text{Mg}^{2+}$  plus facilement que ceux du  $\text{Ca}^{2+}$ . Nous avons donc besoin d'un pH moins basique pour précipiter les ions  $\text{Mg}^{2+}$  que ceux de  $\text{Ca}^{2+}$ .

### III. Applications quantitatives

3

Très souvent on se servira des ions argent pour former des précipités : c'est l'argentimétrie.



<b>A</b> (réactif titrant)	$\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{AB}$
<b>V</b> mL correspondant au point équivalent	
<b>C</b> mol.L <sup>-1</sup> molarité du Ligand	
<b>B</b> (réactif à doser)	→ Calculer le <b>nombre de</b>
<b>V</b> mL	<b>de B</b> (mol) ou la <b>molal</b>
ou	<b>B</b> (mol.L <sup>-1</sup> )
<b>M</b> g	→ Calculer la <b>masse de</b>
	la <b>concentration mas</b>
	(g.L <sup>-1</sup> ) ou le <b>pourcent</b>
	<b>pureté de B</b> (%m/m)
<b>→ Argentimétrie</b>	

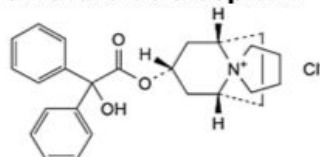
#### A. Dosage direct.

Le **dosage direct**, aussi appelé **Méthode de Mohr**, est souvent utilisé pour doser des ions halogénures comme le Chlorure ou le Bromure car ils ont tendance à former des précipités avec l'argent. Nous utilisons donc souvent le nitrate d'argent comme solution titrante car il est très soluble. Ces réactions de dosage sont **totales** et se font généralement à pH neutre.



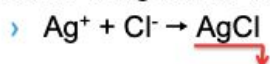
### Exemple 1:

→ Dosage de la pureté de la substance active : **chlorure de tropium**



→ **MM = 428 g.mol<sup>-1</sup>**

→ Dissolvez 0,300 g de chlorure de tropium dans 50 mL d'eau. Titrez par le nitrate d'argent 0,1 M.



› 1 mole d'Ag<sup>+</sup> réagit avec 1 mole de tropium

→  $C_{\text{Ag}^+} \cdot V = \frac{M}{\text{MM}}$  ainsi on peut obtenir la valeur de la masse de tropium dans la matière première et en déduire % de pureté

→ Teneur : 99,0 % à 101,0 % (m/m)

→ Quel volume de nitrate d'argent pour atteindre l'équivalence pour un échantillon pur à 100,0% ?

→ **0,1 x V = 0.3 / 428 ⇒ V = 7.0 mL**

La pharmacopée européenne requiert une teneur entre 99 pourcent et 101 pourcent. Cet intervalle comprend une marge d'erreur possible de 1% lors des manipulations.

Le calcul initial réalisé pour le dosage est opposé à ce que l'on fait pour les calculs de complexation : du pourcentage de pureté, on calcule le volume d'équivalence. Ce calcul nous permet de savoir quel type d'équipement doit être utilisé pour le dosage (burette de 5mL, 10 mL, etc.)

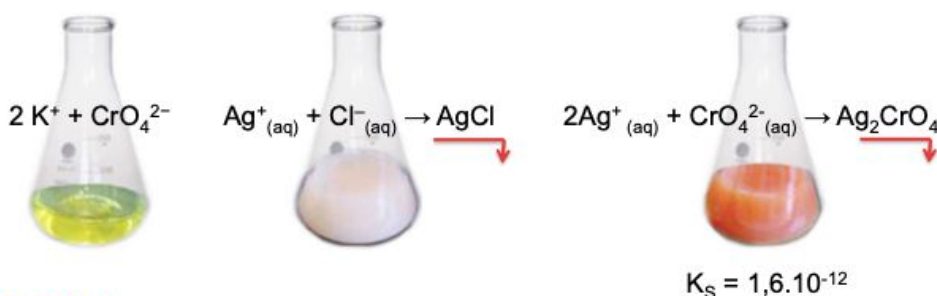
Dans la réaction présentée ci-dessus, nous dosons la concentration d'ions Cl<sup>-</sup>. Au fil de la réaction, un précipité blanc d'AgCl se forme. Au point d'équivalence, tous les ions chlorure auront réagi et à la prochaine goutte de nitrate d'argent ajoutée, le milieu changera de couleur. Ce changement de couleur est dû à la formation d'un complexe entre l'indicateur et les ions Ag<sup>+</sup>. En respectant les normes établies par la pharmacopée européenne, le volume obtenu à l'équivalence devrait être aux alentours de 7mL.



### Exemple 2:

#### → Méthode Mohr

- › **Chromate de potassium  $K_2CrO_4 \rightarrow 2 K^+ + CrO_4^{2-}$**  soluble dans l'eau
- › couleur jaune  $\Rightarrow$  précipité rouge de chromate



**REMARQUE :** On sait que  $K_{s, AgCl} = 10^{-9,7}$   
Donc  $s_{AgCl} = \sqrt{K_{s, AgCl}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$   
Or  $K_{S, Ag_2CrO_4} = 1,6 \cdot 10^{-12} = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$   
Donc  $s_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{(1,6 \cdot 10^{-12})/4} = 7,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} > s_{AgCl}$

21 octobre 2020 / Réaction précipitation

- Le  $CrO_4^{2-}$  est jaune.
- En présence de  $Ag^+$ , il forme un précipité rouge ( $Ag_2CrO_4$ ).
- La solubilité des ions chromates est supérieure à celles des ions chlorure, donc les ions argent réagissent avec les ions  $Cl^-$  d'abord puis avec les ions chromates.
- Une fois que tous les ions chlorure auront réagi, un précipité rouge fera son apparition.

### B. Dosage indirect.

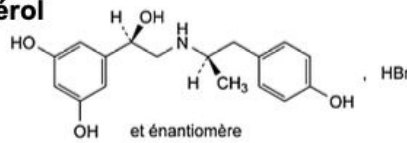
Il est aussi appelé méthode de **Charpentier-Volhard**.

Rappel : On effectue un dosage indirect lorsqu'une réaction n'est pas assez rapide et/ou qu'elle n'est pas totale. Nous dosons comme pour la méthode directe la concentration d'ions halogénures comme  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , sauf que cette fois-ci, les ions argent sont ajoutés en excès. Le dosage se fait à un pH acide.

### Exemple:

- La première partie implique une réaction entre les ions  $Ag^+$  et  $Br^-$
- L'acide nitrique est ajouté afin d'acidifier le milieu et éviter des réactions parallèles entre les ions  $Ag^+$  et  $Fe^{3+}$  avec les ions  $OH^-$ .
- L'excès des ions  $Ag^+$  est dosé à l'aide du  $SCN^-$ . Au point d'équivalence, une couleur orangée est obtenue, dû à la formation d'un complexe entre le  $Fe^{3+}$  et le  $SCN^-$ .

→ Dosage de la pureté de la substance active :  
**bromhydrate de fénétrol**



→ **MM = 428 g.mol<sup>-1</sup>**

→ Dissolvez 0,600 g de fénétrol dans 50 mL d'eau

- › Ajoutez 5 mL d'**acide nitrique** dilué
- › 25,0 mL de **nitrate d'argent** 0,1 M
- › 2 mL de solution de **sulfate ferrique et d'ammonium**

→ Agitez et titrez par le **thiocyanate d'ammonium** 0,1 M jusqu'à obtention d'une couleur orange

→ Volume à l'équivalence = 11,0 mL

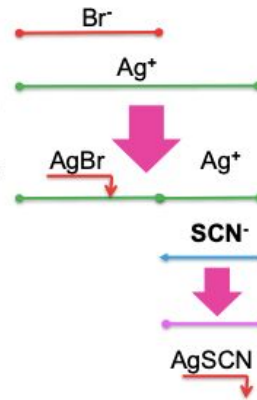
→ **Est-ce que la teneur est conforme : 99,0 - 101,0 %m/m?**

→  $((0,1 \times 0,025) - (0,1 \times 0,011)) \times 428 = 0,5992 \text{ g}$

→  $0,5992 / 0,600 \times 100 = 99,9 \% \text{ (m/m)}$

22

21 octobre 2020 / Réaction précipitation



→ Méthode Charpentier-Vohlard

→ **Sulfate ferrique et d'ammonium NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>** :

Formation du complexe  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} \rightleftharpoons$

Solution couleur rouge-orangée



- › **pH > 7,5**,  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  réaction de précipitation  $\text{AgOH}$
- › **pH > 2**,  $\text{Fe}^{3+}$  réaction de précipitation  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  
Formation complexe-rouge sang
- › **pH < 2** Ajout d'une solution d'acide nitrique

#### IV. Applications qualitatives

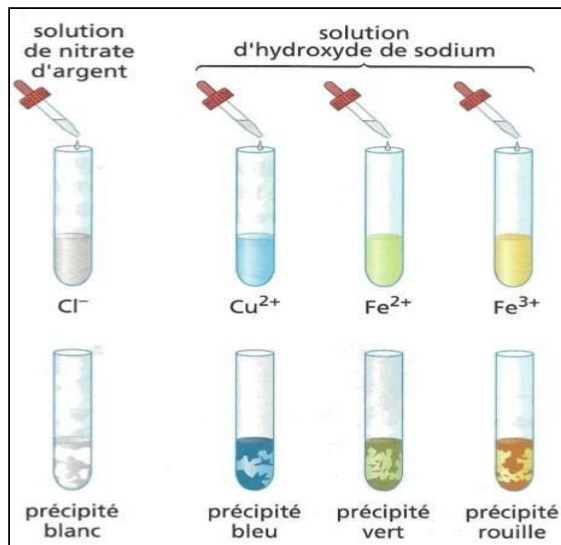
Du point de vue de la **chimie des solutions**, on peut se servir de la précipitation pour :

- Dosage titrimétriques
- Isoler (+ filtration) / détecter une espèce chimique par formation d'un précipité.

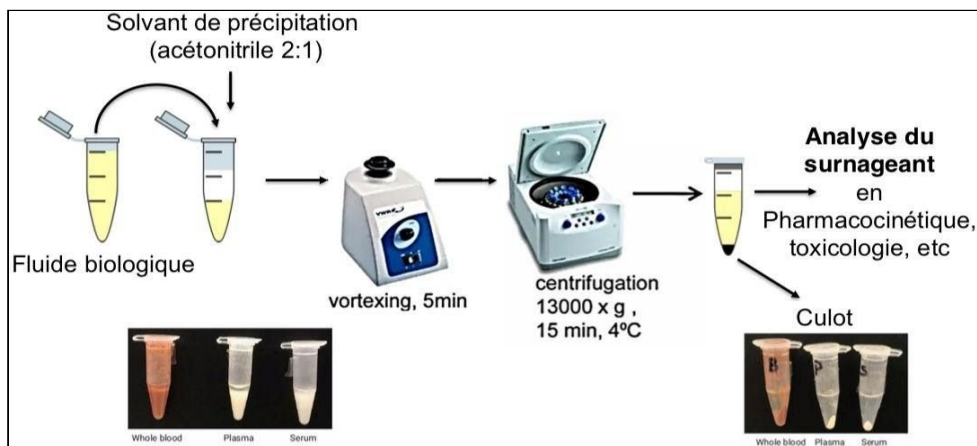
Du point de vue de la **médecine et de la pharmacie**, on peut s'en servir pour :

- Préparer des échantillons
- Détecter des anticorps

## A. Détection d'ions.

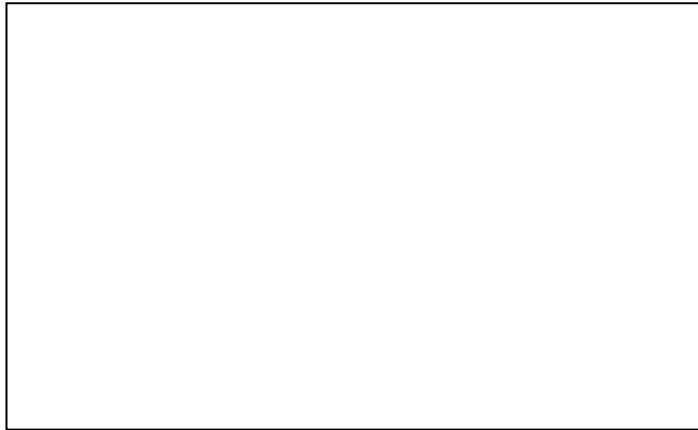


## Apparition de précipités colorés caractéristiques.



Traitement d'échantillon : Précipitation protéique , on précipite des protéines afin de récupérer la solution restante contenant des substances actives. Elle peut aussi être utilisée afin d'éliminer une bonne partie de la matrice et de simplifier l'échantillon. Une fois la précipitation faite, on centrifuge. Ce procédé est beaucoup utilisé en pharmacologie et en toxicologie.

## B. Détection et quantification d'un anticorps ou antigène



On ne verra le précipité qu'à la zone d'équivalence.

## IV. Objectifs du cours

- *Savoir ce qu'est un précipité*
- *Savoir qu'est-ce que sont la solubilité et le produit de solubilité*
- *Comprendre un dosage direct et indirect en argentimétrie*
- *Comment visualiser l'équivalence lors d'une réaction de précipitation*