

## Concepts liés aux équilibres de complexation

L'étude de la complexation permet de mettre en évidence quelques caractéristiques importantes des équilibres :

- a) un équilibre est une réaction limitée,
- b) un équilibre est une réaction allant dans les deux sens,
- c) un équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre.

### 9.1 DÉTERMINATION DE LA STœCHIO MÉTRIE ET DE LA STABILITÉ D'UN COMPLEXE

La méthode utilisée est connue sous le nom de méthode de Job. Elle permet de déterminer rapidement la stœchiométrie d'un complexe, c'est-à-dire le nombre «  $n$  » de ligands liés au métal, et la constante d'équilibre de formation du complexe dans le cas où l'équilibre



est le seul équilibre intervenant. Ceci exclut de nombreux cas pour lesquels une succession d'équilibres avec les valeurs successives de  $n$  est possible (ex.  $\text{Cu}^{2+} + n \text{NH}_3$ ). L'expérience suivante illustre cette technique dans le cas où  $n = 1$ .

#### 9.1.1 Détermination de la stœchiométrie de la complexation de $\text{Fe}^{3+}$ par les ions $\text{SCN}^-$

Prép.	Prés.	Compr.
3	1	3

Le complexe fer (III) thiocyanate est connu pour sa coloration rouge sang très intense ; cette réaction, habituellement utilisée comme caractère analytique des ions fer (III), est étudiée ici du point de vue de sa stœchiométrie.

**Matériel et produits :** 11 cellules (identiques) de spectrophotométrie éventuellement en plastique de trajet optique 1 cm, 2 pipettes graduées de 2 mL, spectrophotomètre visible, solution de chlorure de fer(III)  $0,0025 \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu chlorhydrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , solution de thiocyanate de potassium  $0,0025 \text{ mol.L}^{-1}$  également en milieu chlorhydrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### Mode opératoire

- Préparer une solution de chlorure de fer(III)  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu acide chlorhydrique, approximativement  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  (préparée, par exemple, en introduisant  $125 \cdot 10^{-6} \text{ mole}$  d'ions  $\text{Fe(III)}$ , à partir d'un sel ou d'une solution, dans une fiole jaugée de 50 mL et en complétant jusqu'au trait de jauge par de l'acide chlorhydrique environ  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).
- Préparer une solution de thiocyanate de potassium également  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en milieu acide chlorhydrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- Préparer une série de 11 cellules de spectrophotométrie de  $1 \text{ cm}^2$  de section, ou à défaut, 11 tubes à essai identiques, numérotés de 0 à 10.
- Dans la cellule n° 0, mettre 2 mL de solution de  $\text{SCN}^-$ . Dans la cellule n° 1, introduire à l'aide de pipettes graduées : 0,2 mL de solution de  $\text{Fe}^{3+}$  et 1,8 mL de solution de  $\text{SCN}^-$ . Dans la cellule n° 2, introduire à l'aide de pipettes graduées : 0,4 mL de solution de  $\text{Fe}^{3+}$  et 1,6 mL de solution de  $\text{SCN}^-$ . Dans les autres cellules, mettre des quantités croissantes de solution de  $\text{Fe}^{3+}$  et décroissantes de solution de  $\text{SCN}^-$  en respectant les valeurs du tableau ci-dessous.
- On constate une coloration rouge sang qui est maximale pour la 5<sup>e</sup> cellule.

#### Signification

- Le pH est donc 1. Il faut que le pH soit suffisamment acide car  $\text{Fe(OH)}_3$  précipite dès que le  $\text{pH} > 3$ .
- Il est essentiel pour la suite que les deux solutions aient même concentration et qu'elles aient toutes deux mêmes pH.
- On peut utiliser des cellules en plastique.
- Comme on va comparer l'intensité de la couleur de chaque solution, il faut que les tubes soient identiques.
- Cette façon de procéder respecte deux conditions que l'on retrouvera dans les calculs ci-dessous :  
(a)  $(\text{Fe}^{3+})_{\text{initial}} + (\text{SCN}^-)_{\text{initial}} = \text{Cte}$   
(b)  $\text{pH} = \text{Cte}$
- Ceci signifie que la quantité de complexe est optimale dans la 5<sup>e</sup> cellule.



• Prendre l'absorbance de chaque cellule à 460 nm (en prenant comme référence une cellule d'eau). Porter l'absorbance en fonction du n° de la cellule.

• À cette longueur d'onde,  $\epsilon$  est de l'ordre de  $7\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ , et varie avec le pH, les anions en solution, la température. La couleur évolue lentement avec le temps car  $\text{Fe}^{3+}$  oxyde  $\text{SCN}^-$  à la lumière.

## RÉSULTATS

Tube n°	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vol( $\text{Fe}^{3+}$ ) / mL	0	0,2 1	0,4 2	0,6 3	0,8 4	1,0 5	1,2 6	1,4 7	1,6 8	1,8 9	2,0 10
Vol( $\text{SCN}^-$ ) / mL	2 10	1,8 9	1,6 8	1,4 7	1,2 6	1,0 5	0,8	0,6	0,4	0,2	0
Absorbance	0	0,33	0,60	0,77	0,88	0,93	0,87	0,76	0,59	0,33	0,02

Pour gagner du temps, on prépare en même temps les tubes 1 et 9, 2 et 8, etc., à l'aide des pipettes graduées de 2 mL.

### 9.1.2 Exploitation des résultats

Supposons que la réaction  $\text{Fe}^{3+} + n \text{SCN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$  soit totale.

Quelle serait l'allure du graphe  $\text{abs} = f(\text{n° de cellule})$  attendu ? Pour les premières cellules,  $\text{Fe}^{3+}$  est le réactif limitant. Puisque la réaction est considérée comme totale, on a autant de complexe que de fer(III) initialement introduit. L'absorbance est donc une droite croissante passant par l'origine, car dans le tube n° 0, il n'y a que du thiocyanate de potassium qui n'absorbe pas. Pour les dernières cellules,  $\text{SCN}^-$  est le réactif limitant. La quantité de complexe est égale à la quantité de ligand introduit divisée par  $n$ . C'est donc une droite décroissante de pente  $-1/n$  fois la première pente. Comme dans ces conditions de dilution,  $\text{Fe}^{3+}$  n'absorbe quasiment pas, on a une absorbance de 0 pour la cellule n° 10. Les deux droites se coupent au point d'abscisse  $10/(n+1)$  ; faire la construction géométrique des deux droites.

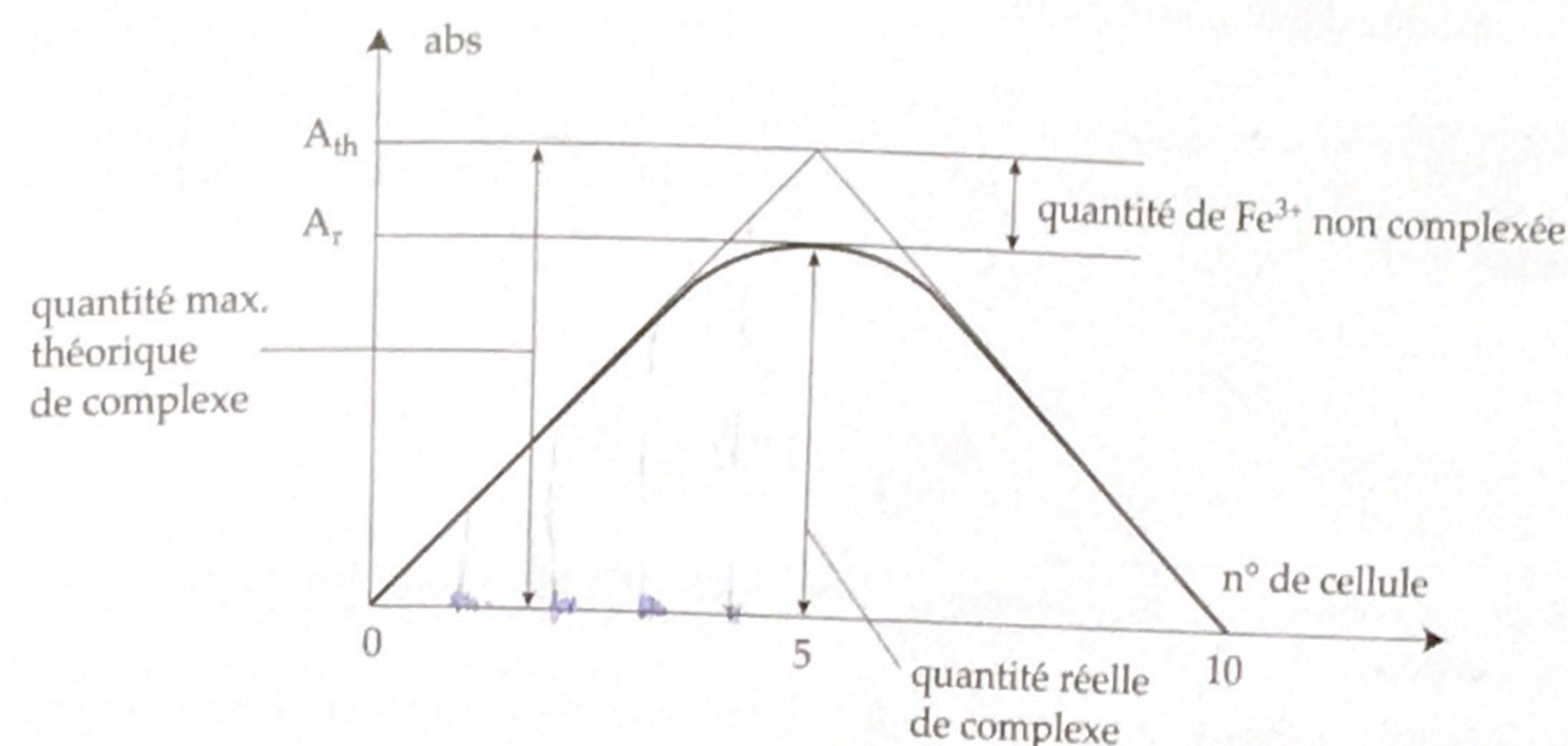
**Comparons au graphe réellement obtenu.** Les valeurs expérimentales montrent que l'on a approximativement deux droites, mais que l'intersection est très arrondie. Prolongeons les deux tangentes initiales de la courbe obtenue. Ce sont deux droites qui se coupent au point d'abscisse 5. Ces droites sont les droites théoriques attendues dans le cas d'une réaction totale. En effet, quand le rapport  $(\text{Fe}^{3+})/(\text{SCN}^-)$  est très grand ou très petit, on peut considérer que soit tous les ions fer(III) sont complexés, soit tous les ligands sont utilisés dans le complexe ; cela revient à considérer la réaction totale.

**Que peut-on en déduire ?** On peut en déduire que la stœchiométrie du complexe est  $n = 1$  ; en effet,  $10/(n+1) = 5 \Rightarrow n = 1$ .

On peut, avec un petit calcul simple en déduire également la constante de l'équilibre de formation du complexe  $K$ .

La traduction du graphique est donnée ci-après. On cherche à connaître  $K$  donné par :

$$K = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$



Étant données les conditions initiales de remplissage des cellules, on a dans la cellule n° 5 autant de  $\text{Fe}^{3+}$  que de  $\text{SCN}^-$ .

La concentration réelle en complexe est  $1,25 \cdot 10^{-3} \times A_r / A_{th}$ .

La concentration restante en fer(III) est  $1,25 \cdot 10^{-3} \times (A_{th} - A_r) / A_{th}$ .

On trouve  $K = (1,25 \cdot 10^{-3} \times A_r / A_{th}) / (1,25 \cdot 10^{-3} \times (A_{th} - A_r) / A_{th})^2$ , soit :

$$K = (A_r \times A_{th}) / (1,25 \cdot 10^{-3} \times (A_{th} - A_r)^2)$$

On retrouve bien que : plus l'écart entre la courbe réelle et la courbe théorique est petit, plus  $K$  est grand, c'est-à-dire plus la réaction de complexation est totale.

### 9.1.3 Calculs dans le cas où $n$ est quelconque

**Courbe théorique :** c'est la courbe qui donne l'absorbance en fonction du n° du tube. L'équation de formation supposée totale est, dans le cas général :

		$\text{Fe}^{3+}$	+	$n \text{L}$	$\rightarrow$	$\text{FeL}_n$
on introduit $\rightarrow$		$i C_0$		$(10 - i) C_0$		0
après réaction	si excès de ligands	0		le reste		$i C_0$
après réaction	si excès d'ions fer	le reste		0		$(10 - i) C_0 / n$

Dans le premier cas, l'absorbance est proportionnelle à  $i C_0$  ; c'est une droite en fonction de  $i$ .

Dans le deuxième cas, l'absorbance est proportionnelle à  $(10 - i) C_0 / n$  qui est aussi une droite en fonction de  $i$ .



L'abscisse de l'intersection des deux droites est donnée par  $i Co = (10 - i)C_o/n$  soit  $i = 10/(n + 1)$ .

Cas  $n = 1, i = 5$ , l'équation est  $5 Fe^{3+} + 5 L \rightarrow \dots$

Cas  $n = 2, i = 3,33$ , l'équation est  $3,33 Fe^{3+} + 6,66 L \rightarrow \dots$

Cas  $n = 3, i = 2,5$ , l'équation est  $2,5 Fe^{3+} + 7,5 L \rightarrow \dots$  CQFD.

La constante d'équilibre est donnée par :  $K = \frac{[complexe]}{[fer].[ligand]^n}$

On admet que seul le complexe absorbe. En nommant  $m$  le maximum expérimental,  $M$  le maximum théorique des courbes et  $Co$  la concentration initiale en ions fer, l'expression de  $K$  devient :

$$K = \frac{\frac{m}{M} Co}{\frac{(M - m)Co}{M} \left( \frac{n(M - m)Co}{M} \right)^n}$$

Tout est connu expérimentalement, il ne reste qu'à introduire les données dans la formule pour avoir  $K$ .

Un exemple intéressant pour lequel  $n = 2$  est un complexe du fer(III) complexé par un ligand nommé en abrégé « tiron ». L'expérience doit être menée à pH tamponné 4,6. Avec une solution  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ , on obtient à 560 nm les absorbances suivantes : 0,147 ; 0,256 ; 0,345 ; 0,332 ; 0,256 ; 0,197 ; 0,127 ; 0,066.

Pour  $n = 3$ , on peut utiliser le fer(II) et l'o-phénanthroline ;  $\epsilon = 11\,100$  à 508 nm.