



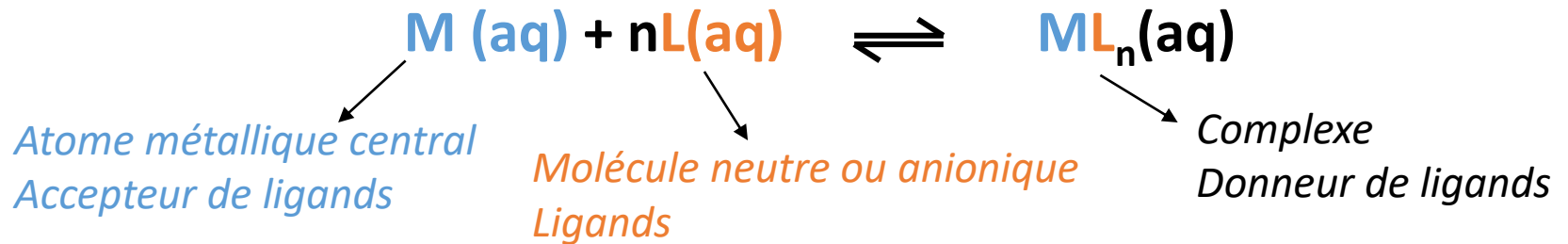
Chap. 6 – REACTIONS DE COMPLEXATION EN SOLUTIONS AQUEUSES

I- Couple ion métallique-complexe

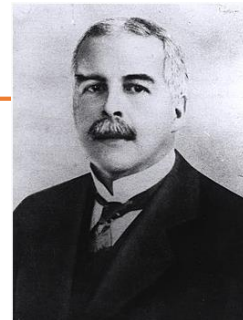
1. Définitions

a. Complexes

Un **complexe** est un édifice polyatomique constitué d'un ou plusieurs centre **atomes/cations métalliques** (ayant des orbitales vides) entourés de n molécules appelées **ligands** (ayant une ou plusieurs paires électroniques vides).



I- Couple ion métallique-complexe

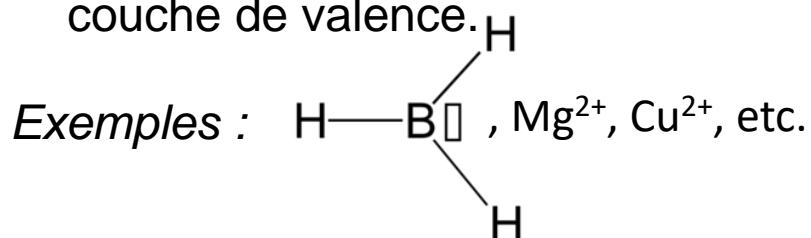


Gilbert Newton Lewis

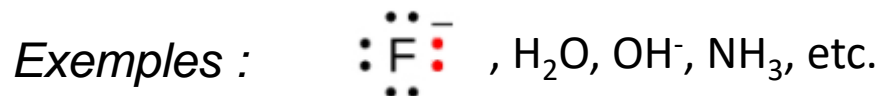
1. Définitions

b. Acides/bases de Lewis

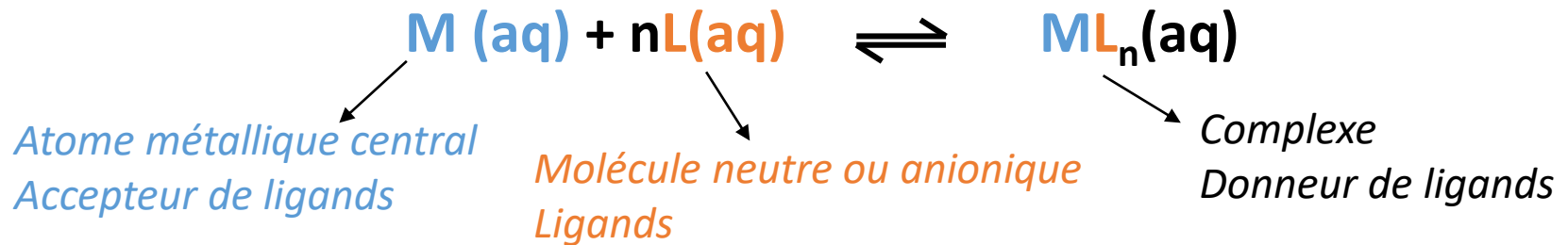
- Un **acide de Lewis** est une espèce susceptible **d'accepter un doublet d'électrons** et qui possède une **lacune électronique** sur sa couche de valence.



- Une **base de Lewis** est une espèce susceptible de **donner un doublet d'électrons** et qui possède donc un doublet non liant.



I- Couple ion métallique-complexe



2. Le centre métallique

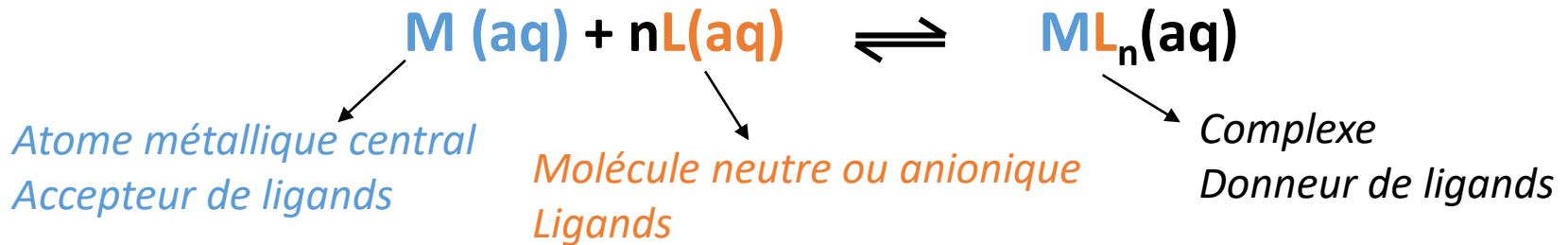
L'atome ou ion central est un acide de Lewis chargé positivement.

Il s'agit souvent d'un élément de transition (bloc d) mais pas que...

Exemples : Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} , etc.



I- Couple ion métallique-complexe



3. Les ligands

a. Nature des ligands

- Les ligands peuvent être **chargés négativement** ou **neutres**. Ce sont des **bases de Lewis** (possèdent au moins un doublet électronique non liant). Le méthane (CH_4) ne peut pas être un ligand car il ne possède pas de doublet électronique non liant.
- Les ligands entourant l'atome central peuvent être tous identiques ou différents. Dans ce cas, le complexe est dit mixte.

Exemples :

- Ligands anioniques : les ions halogénures $|\underline{\bar{X}}|^-$, thiocyanate SCN^- , thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, hydroxyde OH^- , etc.
- Ligands neutres : eau H_2O , ammoniac NH_3 , etc.-
- Complexe mixte : $[\text{Co}(\text{Cl}_5)(\text{NH}_3)]^{2-}$



I- Couple ion métallique-complexe

3. Les ligands

b. Classification des ligands

- Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide d'un **seul doublet** est **monodentate**.

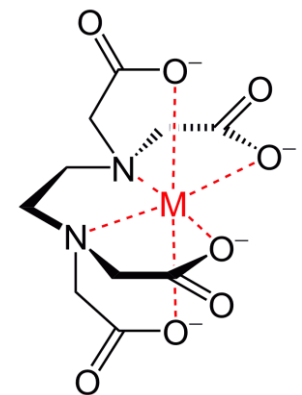
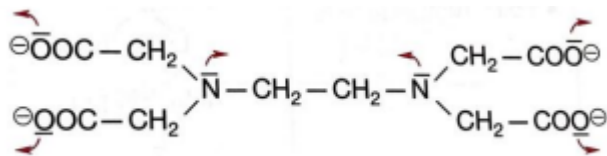
Ex : NH_3 , H_2O , CN^- , etc.

- Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de **deux doublets** est **bidentate**.

Ex : ion oxalate $C_2O_4^{2-}$, orthophénanthroline (o-phén), etc.

- Un ligand qui se fixe sur l'atome ou l'ion central à l'aide de **plusieurs doublets** est **polydentate**.

Ex : l'EDTA qui est hexadentate :



Les ligands polydentates sont susceptibles de former des chélates



I- Couple ion métallique-complexe

4. Charge du complexe et indice de coordination

a. Charge du complexe

Le complexe peut être chargé (positivement ou négativement) ou neutre.



Avec $p = m - xn$

Exemple :

- Positif : $Cu(NH_3)_6^{2+}$,
- Neutre : $Fe(CO)_5$,
- Négatif : $Fe(CN)_6^{3-}$

En solution aqueuse, le cation est complexé par des molécules d'eau.

Exemple : $Cu(H_2O)^{2+}$, $Ni(H_2O)^{2+}$, etc.



I- Couple ion métallique-complexe

4. Charge du complexe et indice de coordination

b. Indice de coordination - Géométrie

Le nombre de ligands liés à l'atome ou l'ion central est appelé indice de coordination ou **coordinance**.

L'indice de coordination ne dépend que du métal central.

Exemples :

- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; coordinance : 6
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; coordinance : 4
- $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; coordinance : 6



I- Couple ion métallique-complexe

4. Charge du complexe et indice de coordination

b. Indice de coordination - Géométrie

Le nombre de ligands liés à l'atome ou l'ion central est appelé indice de coordination ou **coordinance**.

L'indice de coordination ne dépend que du métal central.

Exemples :

- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; coordinance : 6
- $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; coordinance : 4
- $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$; coordinance : 6

La **géométrie** du complexe dépend du nombre de ligands entourant l'atome ou l'ion métallique.



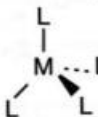
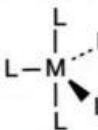
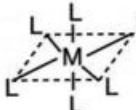
Coordinance	2	4		5	6
Géométrie	Linéaire	Carré plan	Tétraédrique	Bipyramide à base triangulaire	Octaédrique



I- Couple ion métallique-complexe

4. Charge du complexe et indice de coordination

b. Indice de coordination - Géométrie

Coordinnence	Géométrie	Exemples
2	linéaire $L-M-L$	$Ag(NH_3)_2^+$
3	triangulaire 	$Cu(CN)_3^{2-}$
4 • soit structure plane	plan carré 	$Cu(NH_3)_4^{2+}$ $Ni(CN)_4^{2-}$
• soit tridimensionnelle	tétraédrique 	$ZnCl_4^{2-}$ $Ni(CO)_4$
5	bipyramide triangulaire 	$Fe(CO)_5$
6	octaédrique 	$Fe(CN)_6^{3-}$ $Al(H_2O)_6^{3+}$ $Cr(CO)_6$ CuY^{2-}



I- Couple ion métallique-complexe

5. Nomenclature des complexes

a. Règles

- On nomme les ligands puis le métal central ;
- Le nom d'un ligand neutre est conservé (sauf « aqua » pour H_2O , « ammine » pour NH_3 et carbonyle pour CO) ;
- Le nom d'un ligand négatif se termine par la lettre « o » (ex : chloro ou cyano) ;

H_2O	NH_3	Cl^-	HO^-	O_2^-	CO	CN^-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
aqua	ammine	chloro	hydroxo	oxo	carbonyl	cyano	oxalato	éthylènediamine

- Le nombre de ligands est précisé par un préfixe : di, tri, tétra, penta, hexa, etc.
- S'il y a plusieurs ligands différents, on utilise l'ordre alphabétique.
- Si le complexe a une charge nulle ou positive, l'ion ou l'atome central a le nom de l'élément correspondant.
- Si le complexe est chargé négativement, on ajoute la terminaison « ate » au nom de l'élément central correspondant.
- Le nom du complexe se termine par le nombre de charges portées par le métal.



5. Nomenclature des complexes

b. Exemples

- Complexe positif ou neutre :
 - $\text{Fe}(\text{CO})_5$: pentacarbonylefer (0)
 - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: tétraamminecuivre (II)
- Complexe négatif :
 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: hexacyanoferrate (III)



I- Couple ion métallique-complexe

5. Nomenclature des complexes

b. Exemples

- Complexe positif ou neutre :
 - $\text{Fe}(\text{CO})_5$: pentacarbonylefer (0)
 - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$: tétraamminecuivre (II)
- Complexe négatif :
 - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: hexacyanoferrate (III)

Exercice :

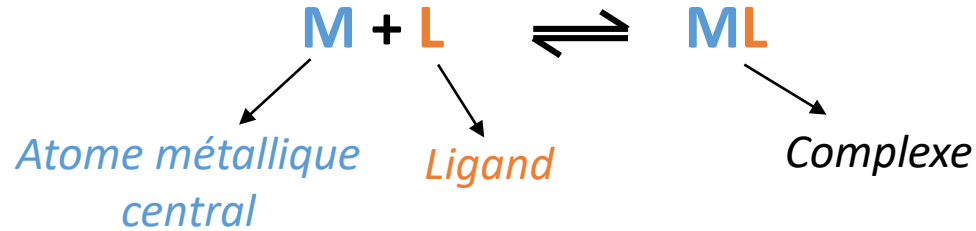
Nommer les complexes suivants :

- $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
- $\text{Ag}(\text{Cl})_2^-$
- $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
- $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$
- $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$
- $\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4^+$



II- Constantes d'équilibre

1. Réaction de formation d'un complexe ML



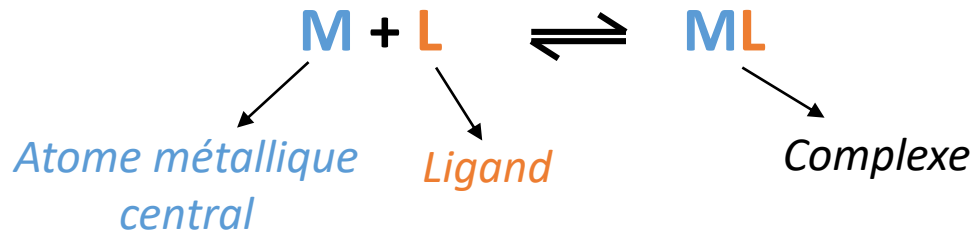
- **Constante de formation K_f** du complexe (en omettant C°) :

$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} ; \text{ avec } pK_f = -\log K_f$$



II- Constantes d'équilibre

1. Réaction de formation d'un complexe ML



- **Constante de formation K_f** du complexe (en omettant C°) :

$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} ; \text{ avec } pK_f = -\log K_f$$

- **Constante de dissociation K_d** du complexe (en omettant C°) lié à la réaction :



$$K_d = \frac{[M][L]}{[ML]} = \frac{1}{K_f} ; \text{ avec } pK_d = -\log K_d$$



II- Constantes d'équilibre

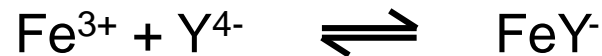
1. Réaction de formation d'un complexe ML

- Exemples :



$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = 125$$

$$K_d = \frac{1}{K_f} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ et } \text{p}K_d = -\log K_d = 2,1$$



$$K_f = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} = 1,26 \cdot 10^{25}$$

$$K_d = \frac{1}{K_f} = 7,9 \cdot 10^{-26} \text{ et } \text{p}K_d = -\log K_d = 25,1$$



II- Constantes d'équilibre

2. Formation de complexes ML_n successifs

Soit la formation de complexes successifs :

- $n = 1$



$$K_{f1} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



II- Constantes d'équilibre

2. Formation de complexes ML_n successifs

Soit la formation de complexes successifs :

- $n = 1$



$$K_{f1} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

- $n = 2$



$$K_{f2} = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$



II- Constantes d'équilibre

2. Formation de complexes ML_n successifs

Soit la formation de complexes successifs :

• $n = 1$



$$K_{f1} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

• $n = 2$



$$K_{f2} = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

—

• $n-1$



$$K_{fn-1} = \frac{[ML_{n-1}]}{[ML_{n-2}][L]}$$

• n



$$K_{fn} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

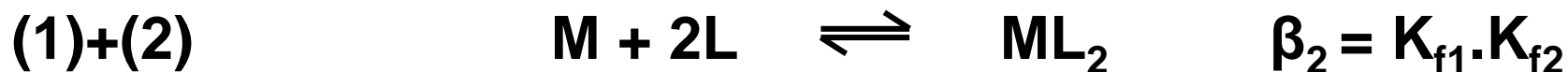
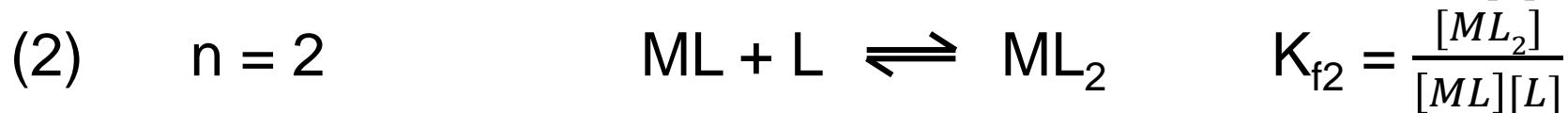
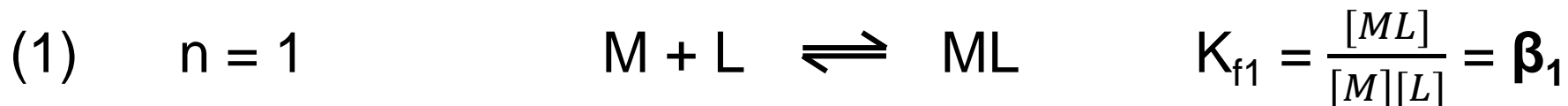


II- Constantes d'équilibre

2. Formation de complexes ML_n successifs

On nomme β la constante globale de formation.

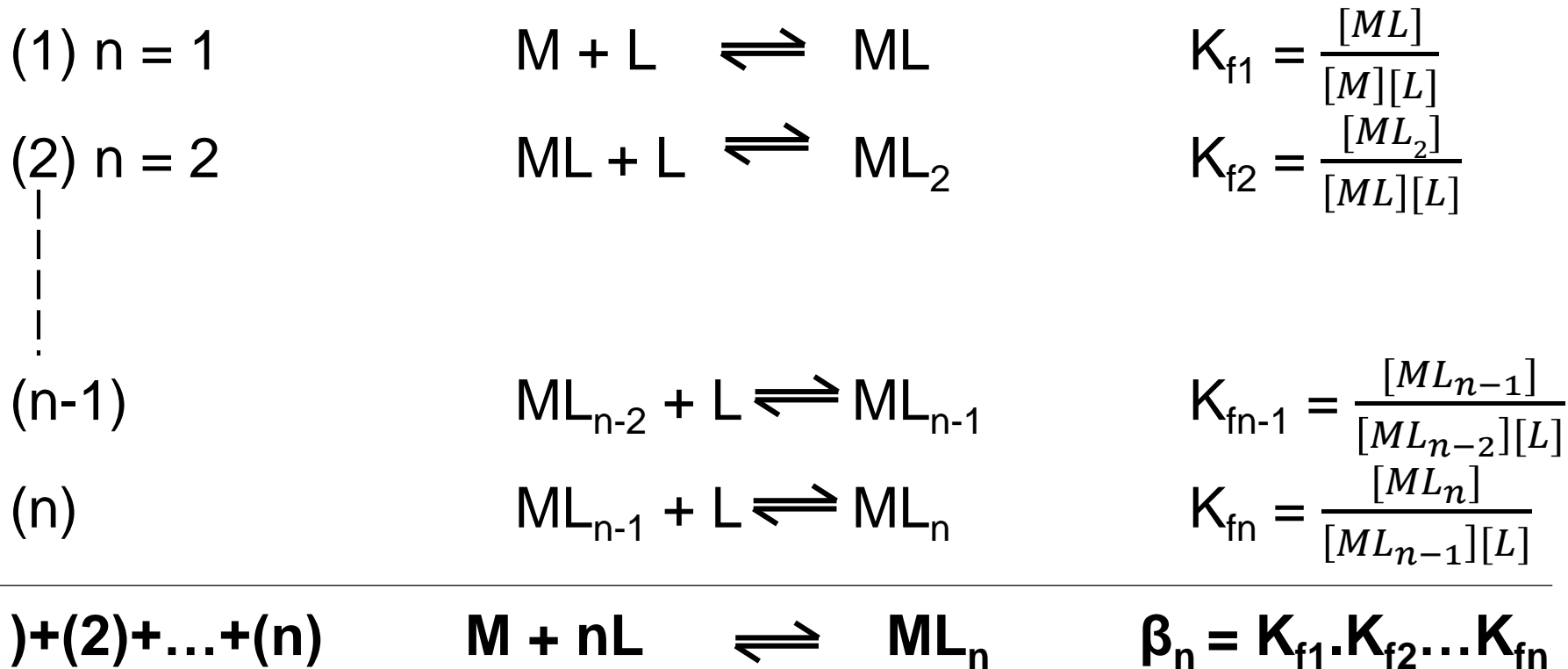
Soit la formation de complexes successifs :



II- Constantes d'équilibre

2. Formation de complexes ML_n successifs

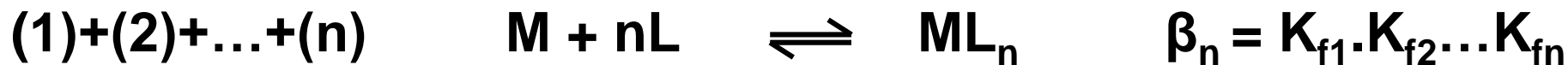
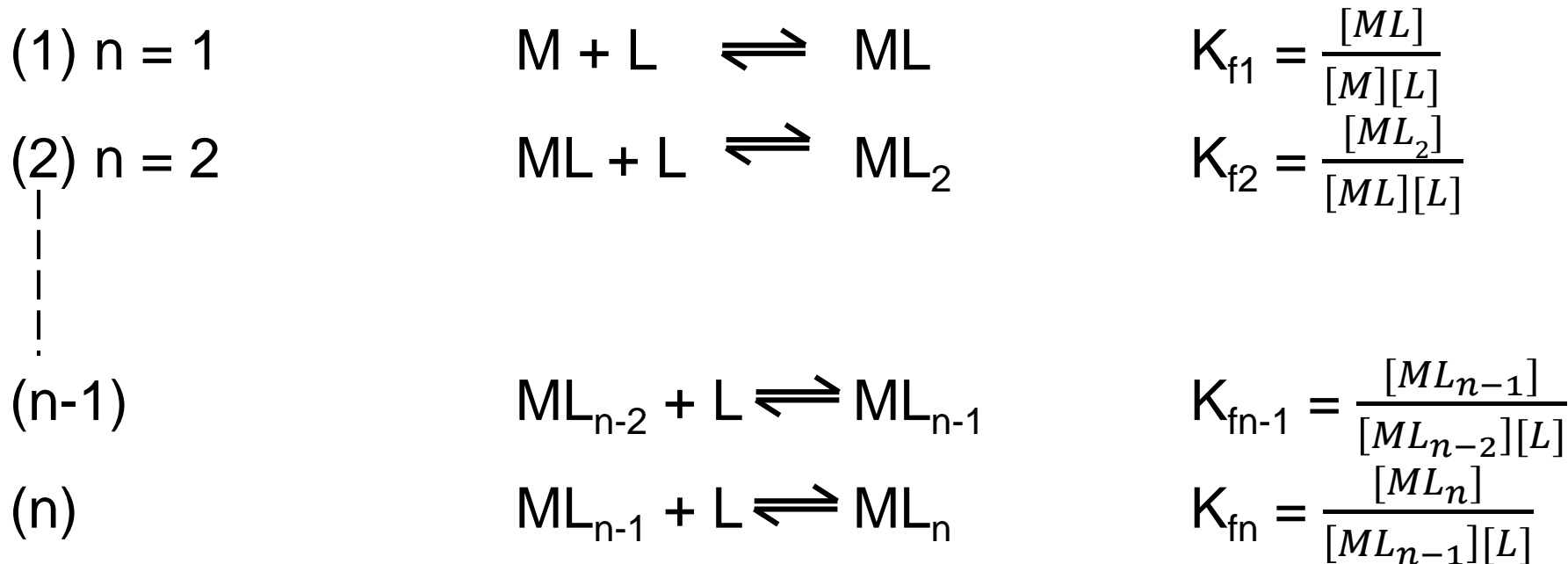
Soit la formation de complexes successifs :



II- Constantes d'équilibre

2. Formation de complexes ML_n successifs

Soit la formation de complexes successifs :



$$\beta = \prod_{i=1}^n K_{fi}$$

$$\log \beta_n = \sum_{i=1}^n pK_{di}$$

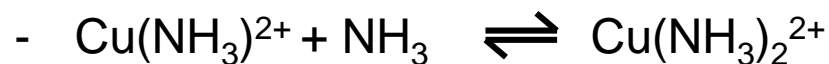
II- Constantes d'équilibre

2. Formation de complexes ML_n successifs

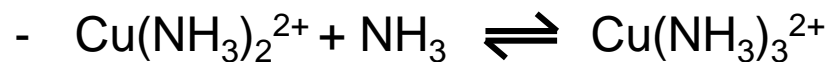
Exemple 1 : complexes de cuivre(II)



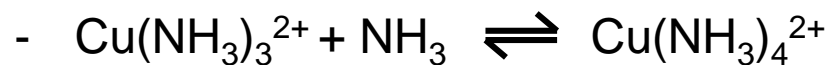
$$K_{f1} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{4,2}$$



$$K_{f2} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{3,4}$$



$$K_{f3} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{3,0}$$



$$K_{f4} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{2,0}$$

Déterminer les constantes globales de formations β_1 , β_2 , β_3 et β_4 correspondantes.



II- Constantes d'équilibre

2. Formation de complexes ML_n successifs

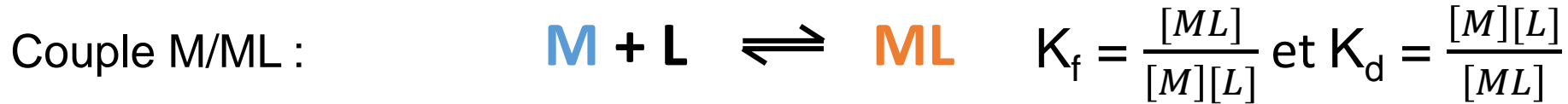
Exemple 2 :

$ML_{n-1} + L = ML_n ;$		$K_{fn} = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$				
	Cation (L = NH ₃)					
	Ag ⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	
Log Kf ₁	3,20	4,20	2,27	2,05	2,75	
Log Kf ₂	3,83	3,40	2,34	1,57	2,20	
Log Kf ₃		3,00	2,40	0,99	1,69	
Log Kf ₄		2,00	2,05	0,70	1,15	
Log Kf ₅				0,12	0,71	
Log Kf ₆				-0,68	-0,01	

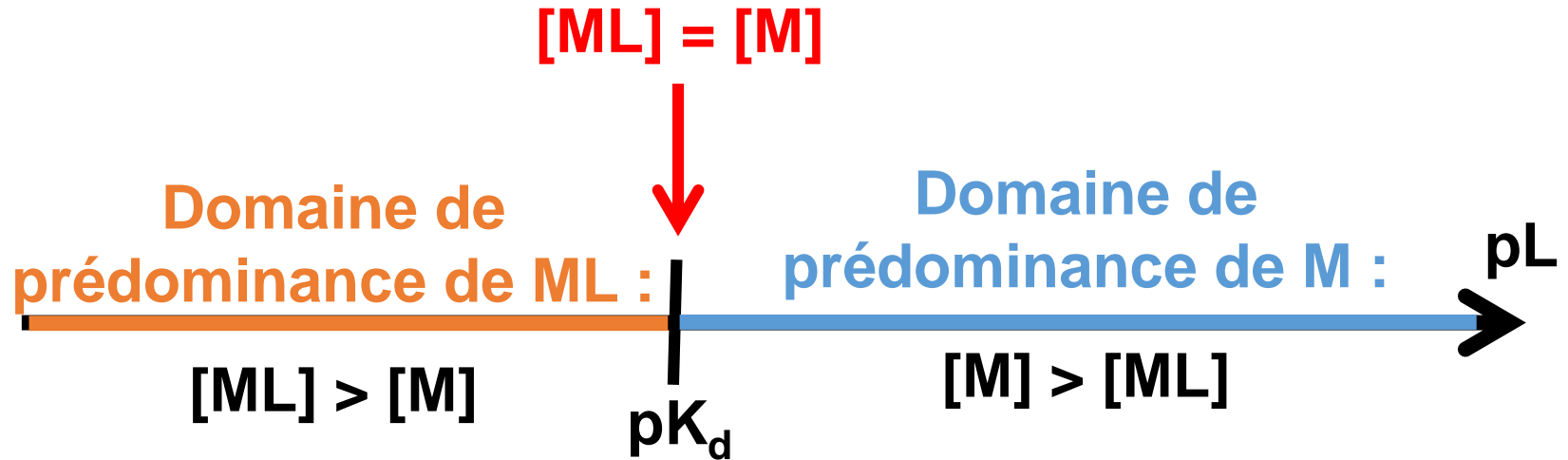


III- Domaines de prédominance

1. Cas d'un couple M/ML



$$\text{pL} = -\log [\text{L}] = \text{pK}_d + \log \frac{[\text{M}]}{[\text{ML}]}$$



III- Domaines de prédominance

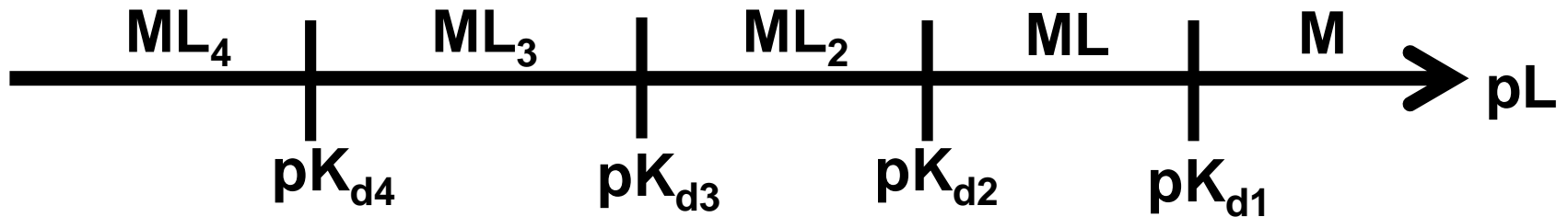
2. Cas de complexes successifs

Couples : - M/ML ; K_{f1}
- ML/ML₂ ; K_{f2}
- ...
- ML_{n-1}/ML_n ; K_{fn}



$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]} \text{ et } K_d = \frac{[M][L]}{[ML]}$$

Dans la mesure où $pK_{d,n} < pK_{d,n-1}$

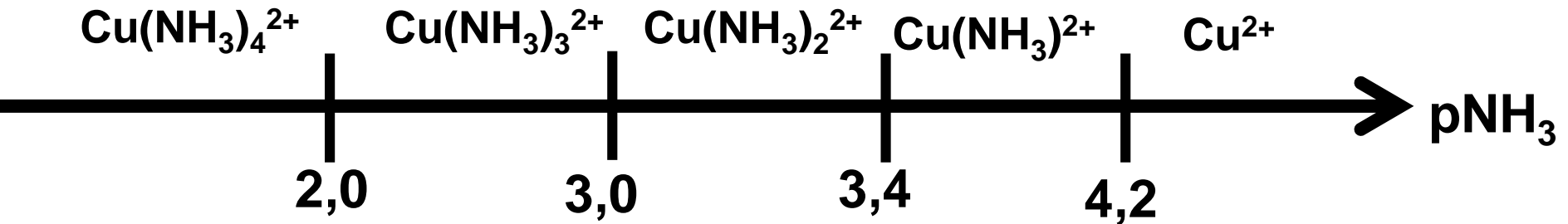


III- Domaines de prédominance

2. Cas de complexes successifs

Exemple : complexes de cuivre (II)

- Couples :
 - $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$; $K_{f1} = 10^{4,2}$
 - $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$; $K_{f2} = 10^{3,4}$
 - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$; $K_{f3} = 10^{3,0}$
 - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; $K_{f4} = 10^{2,0}$

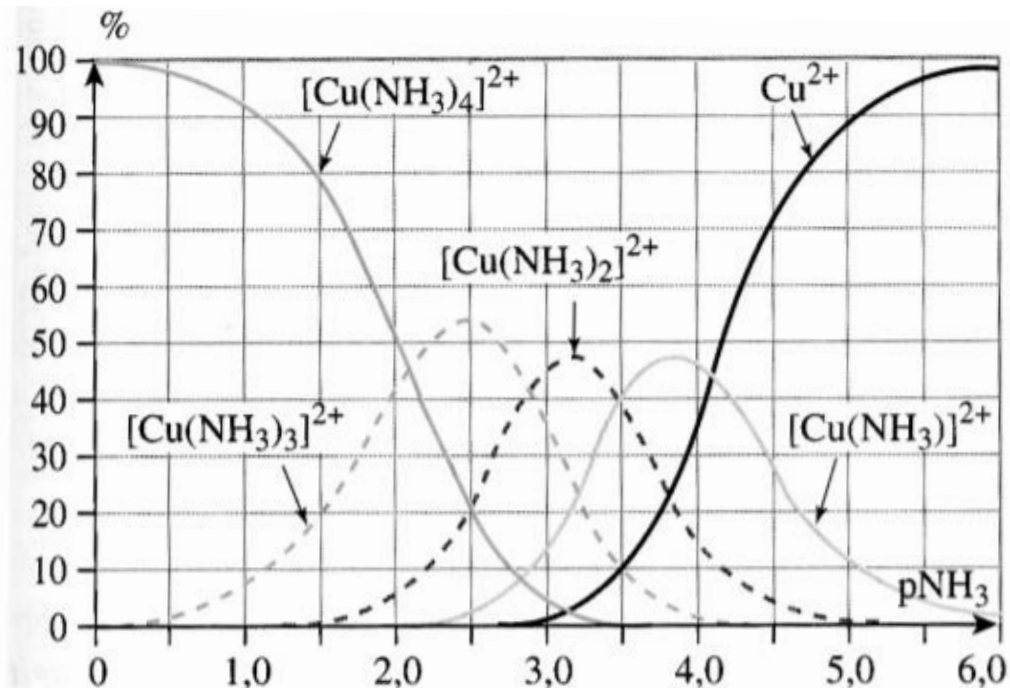


III- Domaines de prédominance

2. Cas de complexes successifs

Exemple : complexes de cuivre (II)

- Couples :
 - $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$; $K_{f1} = 10^{4,2}$
 - $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$; $K_{f2} = 10^{3,4}$
 - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$; $K_{f3} = 10^{3,0}$
 - $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; $K_{f4} = 10^{2,0}$



III- Domaines de prédominance

3. Réactions d'échange de ligands

a. Mise en évidence

Dans un bécher contenant une solution d'ions fer III, on ajoute quelques gouttes de thiocyanate de potassium, il y a formation d'un complexe fortement coloré en rouge $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$:



On ajoute alors goutte à goutte une solution de fluorure de sodium : on observe la décoloration de la solution.

Que s'est-il passé ?



III- Domaines de prédominance

3. Réactions d'échange de ligands

a. Mise en évidence

Dans un bécher contenant une solution d'ions fer III, on ajoute quelques gouttes de thiocyanate de potassium, il y a formation d'une complexe fortement coloré en rouge $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$:



On ajoute alors goutte à goutte une solution de fluorure de sodium : on observe la décoloration de la solution.

Les ions fluorures interagissent fortement avec les ions Fe^{3+} et forment un complexe incolore.



Il y a ainsi eu échange des ligands SCN^- par les ligands F^- .

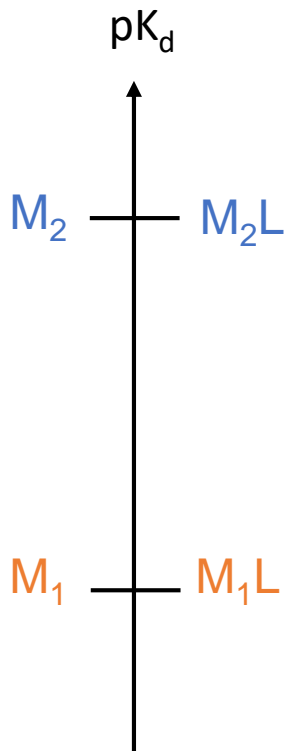


III- Domaines de prédominance

3. Réactions d'échange de ligands

b. Prédiction des réactions

- Application de la **règle du gamma** entre deux couples :
 - M_1/M_1L (pK_{d1}) et
 - M_2/M_2L (pK_{d2}), avec $pK_{d2} > pK_{d1}$

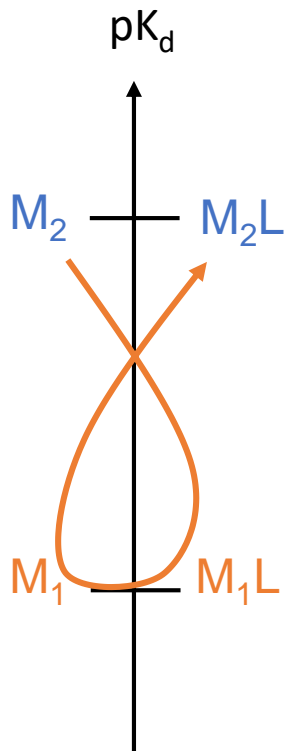


III- Domaines de prédominance

3. Réactions d'échange de ligands

b. Prédiction des réactions

- Application de la **règle du gamma** entre deux couples :
 - M_1/M_1L (pK_{d1}) et
 - M_2/M_2L (pK_{d2}), avec $pK_{d2} > pK_{d1}$



M_2 est meilleur accepteur du ligand L que M_1 ;
le complexe M_2L est plus stable que le complexe M_1L .

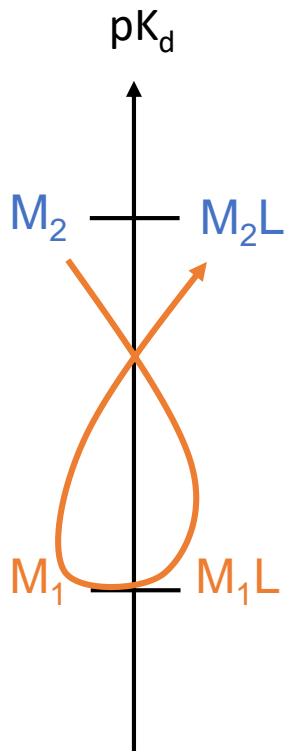


III- Domaines de prédominance

3. Réactions d'échange de ligands

b. Prévision des réactions

- Application de la **règle du gamma** entre deux couples :
 - M_1/M_1L (pK_{d1}) et
 - M_2/M_2L (pK_{d2}), avec $pK_{d2} > pK_{d1}$



M_2 est meilleur accepteur du ligand L que M_1 ;
le complexe M_2L est plus stable que le complexe M_1L .

En revanche le mélange $M_1 + M_2L$ évolue peu car la constante K_R' est petite.

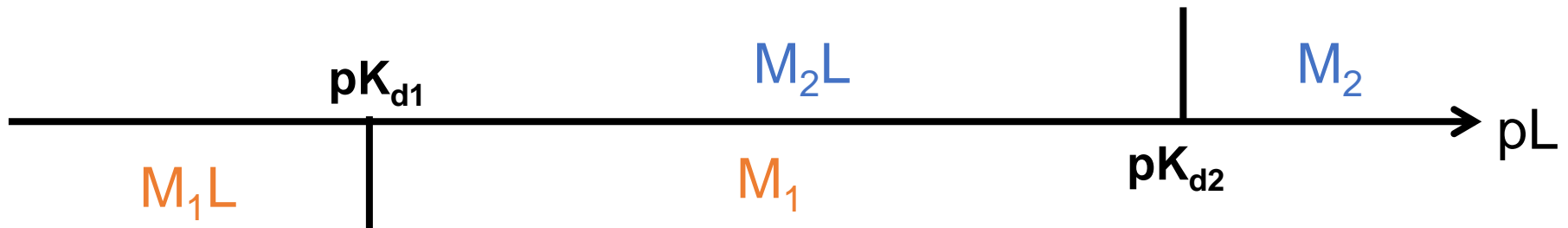


III- Domaines de prédominance

3. Réactions d'échange de ligands

b. Prédiction des réactions

- Utilisation des domaines de prédominance :
 - M_1/M_1L (pK_{d1}) et
 - M_2/M_2L (pK_{d2}), avec $pK_{d2} > pK_{d1}$



- M_2 et M_1L ont des domaines de prédominance **disjoints** : la réaction est **totale**.



- M_1 et M_2L ont des domaines de prédominance **communs** : la réaction est **partielle**.



III- Domaines de prédominance

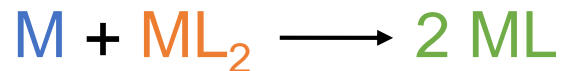
3. Réactions d'échange de ligands

b. Prédiction des réactions

- Utilisation des domaines de prédominance :
Lorsqu'il s'agit du même cation métallique capable de donner des complexes successifs :



➤ On a alors les réactions :



$$K_R = 10^{pK_{d2}-pK_{d1}} \gg 1$$



$$K_R' = 1/K_R \ll 1$$



III- Domaines de prédominance

3. Réactions d'échange de ligands

c. Applications

1. Complexes du 1,2-diamminoéthane (L)

Ce ligand forme avec les ions Ni^{2+} et Hg^{2+} des complexes très stables.

Pour le nickel (II) et ses complexes successifs, on donne :

$\text{Log } K_{f1} = 7,6$; $\text{Log } K_{f2} = 6,4$; $\text{Log } K_{f3} = 4,5$

Pour Hg^{2+} et ses complexes successifs, on donne :

$\text{Log } K'_{f1} = 14,3$; $\text{Log } K'_{f2} = 9,0$

- Exprimer les constantes successives pour ces différents complexes ainsi que les constantes de formation globales successives.
- Situer sur un axe gradué en PL les domaines de prédominance des ions Ni^{2+} et Hg^{2+} et de leurs complexes.

2. Réactions d'échange de ligands

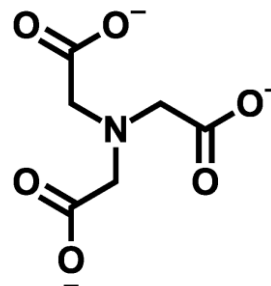
On réalise une solution en mélangeant dans 1L d'eau, 0,07 mole d'ions Hg^{2+} et 0,1 mole de complexe NiL_3^{2+} . Déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.



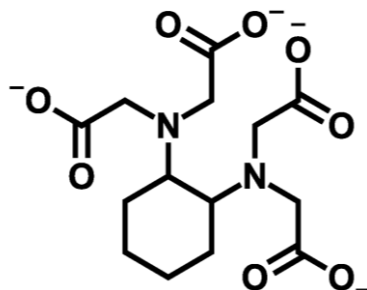
IV- Titrages par complexométrie

1. Agents complexants utilisés

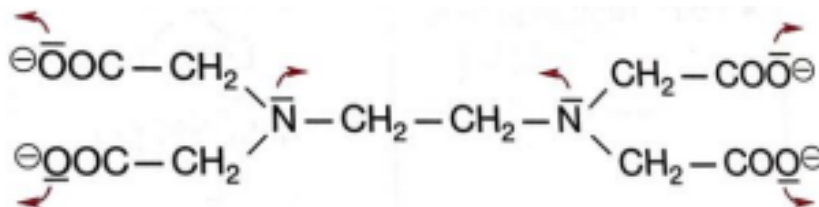
- Acide nitrilotriacétique NTA tétradenté



- Acide diamonicyclohexantétracétique DCTA hexadenté



- Acide éthylène diaminotétraacétique EDTA hexadenté



IV- Titrages par complexométrie

1. Agents complexants utilisés

Valeurs de pK_d (ou pK_a) pour des complexes obtenus avec certains cations métalliques

Cation	NTA	EDTA	DCTA
Ag^+	5,4	7,3	-
Mg^{2+}	5,4	8,7	11,0
Ca^{2+}	6,4	10,7	13,2
Mn^{2+}	7,4	13,8	17,4
Cu^{2+}	13,0	18,8	22,0
Zn^{2+}	10,7	16,5	19,3
Pb^{2+}	11,7	18,0	20,3
Al^{3+}	-	16,1	18,3
Fe^{2+}	8,8	14,3	-
Fe^{3+}	15,9	25,1	29,3
Co^{2+}	10,4	16,3	19,6

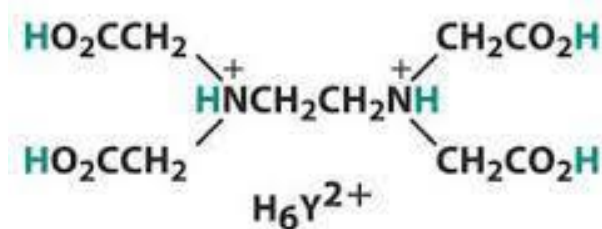
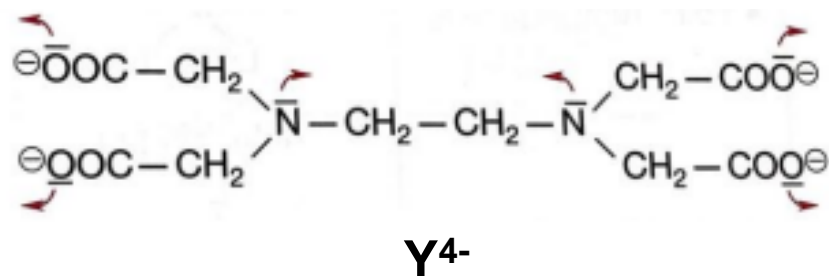


IV- Titrages par complexométrie

1. Agents complexants utilisés

- Ces agents complexants sont des acides de Brønsted qui présentent différentes formes en fonction du pH (déprotonation quand le pH augmente)

Exemple : EDTA



$pK_1 = 0.0$ (CO_2H)	$pK_4 = 2.69$ (CO_2H)
$pK_2 = 1.5$ (CO_2H)	$pK_5 = 6.13$ (NH^+)
$pK_3 = 2.00$ (CO_2H)	$pK_6 = 10.37$ (NH^+)

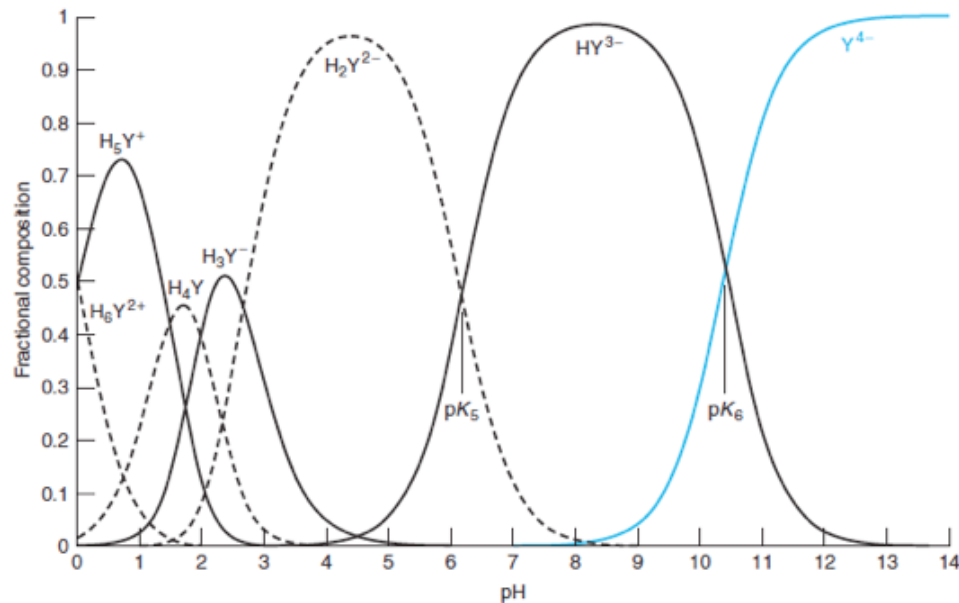
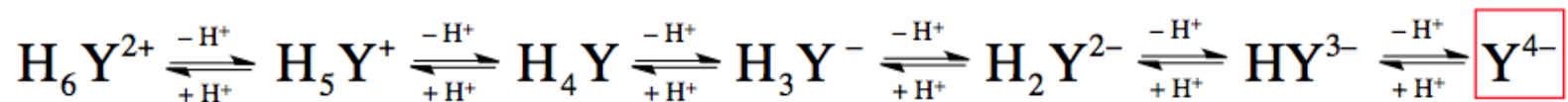


IV- Titrages par complexométrie

1. Agents complexants utilisés

- Ces agents complexants sont des acides de Brønsted qui présentent différentes formes en fonction du pH (déprotonation quand le pH augmente)

Exemple : EDTA



IV- Titrages par complexométrie

1. Agents complexants utilisés

- Ces agents complexants sont des acides de Brønsted qui présentent différentes formes en fonction du pH (déprotonation quand le pH augmente)

Exemple : EDTA

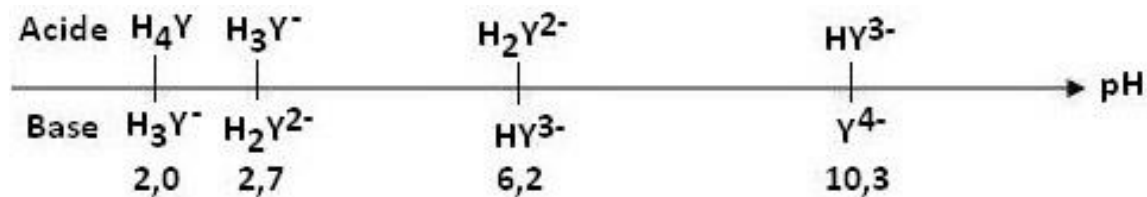
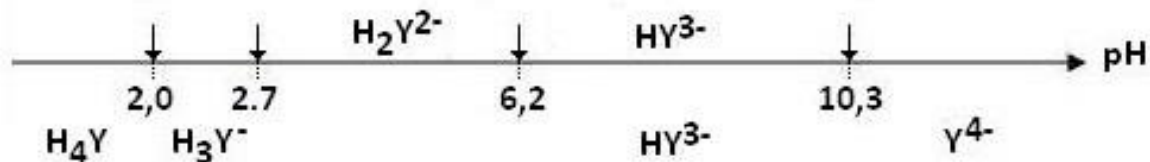


Diagramme (échelle) pH pour toutes les espèces

Diagramme de prédominance des espèces



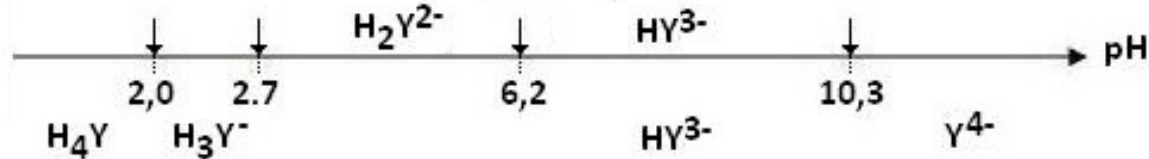
ResearchgateMecherri2014



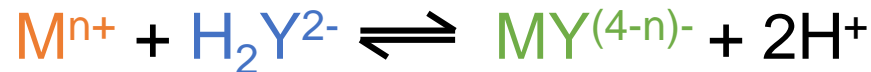
IV- Titrages par complexométrie

2. Principe de dosage

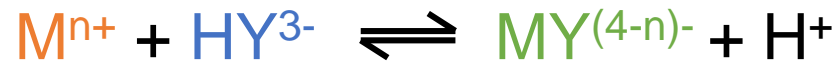
- En fonction du pH, la réaction de titrage fait intervenir des espèces de l'agent complexant plus ou moins protonées :



➤ pH = 4-5



➤ pH = 7-9



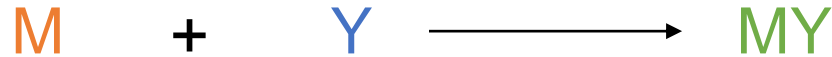
➤ pH > 11



IV- Titrages par complexométrie

2. Principe de dosage

- Considérons la réactions:



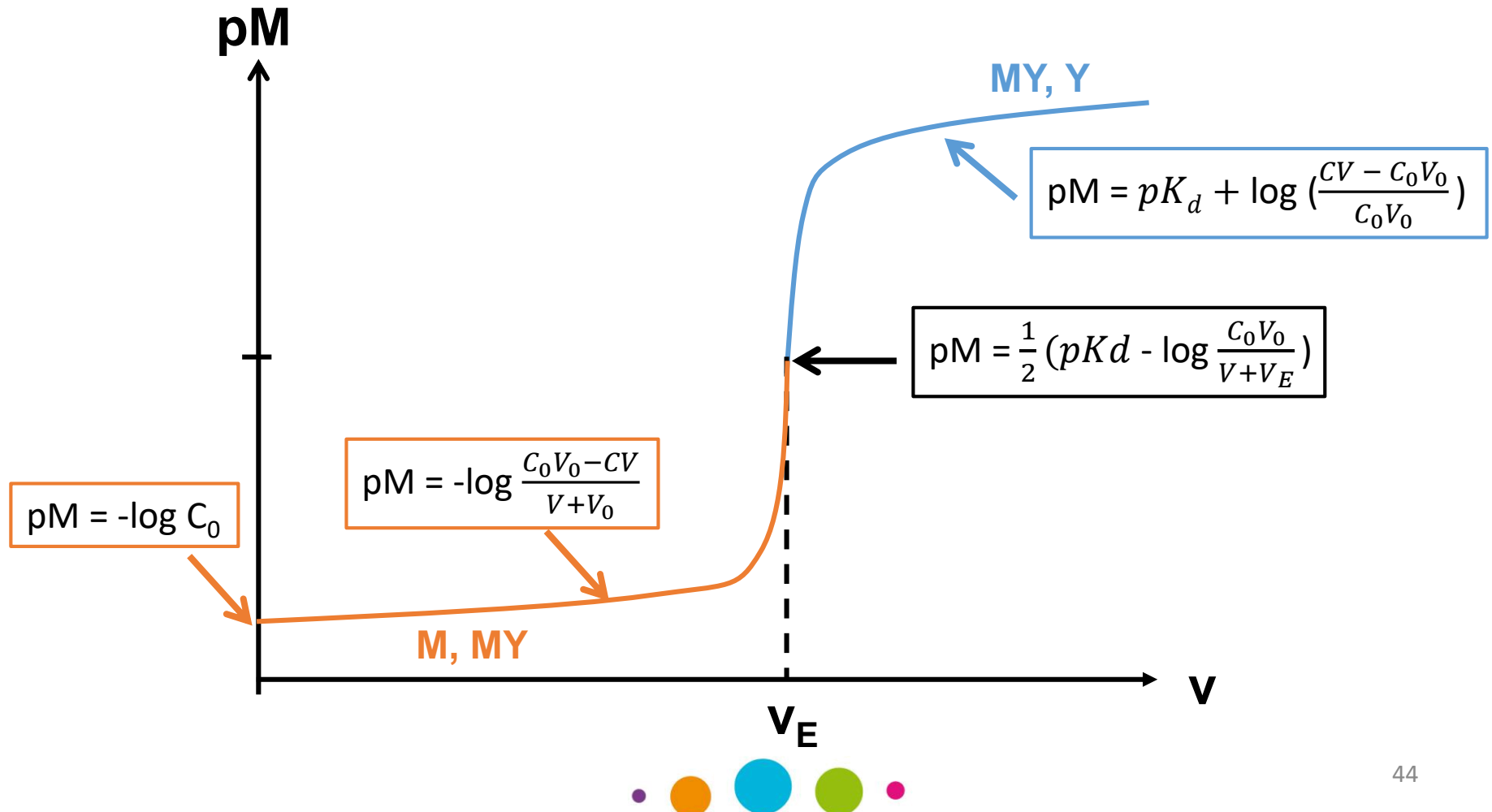
➤ $V = 0$	C_0V_0	0	0	$\text{pM} = -\log C_0$
➤ $0 < V < V_E$	$C_0V_0 - CV$	≈ 0	CV	$\text{pM} = -\log \frac{C_0V_0 - CV}{V + V_0}$
➤ $V = V_E$	≈ 0	≈ 0	C_0V_0	$\text{pM} = \frac{1}{2} (pK_d - \log \frac{C_0V_0}{V + V_E})$
➤ $V > V_E$	≈ 0	$CV - C_0V_0$	C_0V_0	$\text{pM} = pK_d + \log \left(\frac{CV - C_0V_0}{C_0V_0} \right)$



IV- Titrages par complexométrie

2. Principe de dosage

- Considérons la réaction:



IV- Titrages par complexométrie

2. Principe de dosage

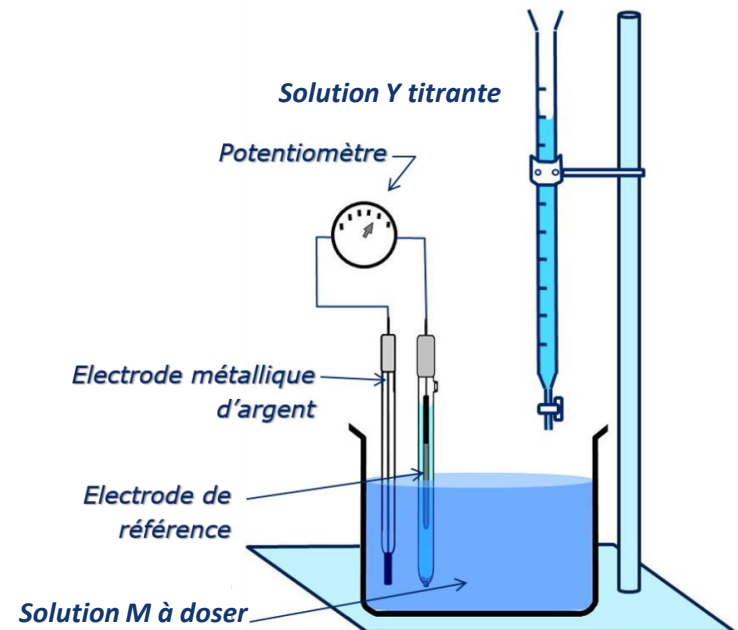
- Le principe du titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :
 - il faut que la réaction soit quasi-totale donc doit correspondre à la formation d'un complexe parfait ($\beta_n > 10^3$) ;
 - il faut détecter le point équivalent, c'est-à-dire, le volume de ligand introduit pour avoir complexé tous les ions métalliques.

On utilise essentiellement 4 méthodes :

- **potentiométrie**

On mesure la différence de potentiel entre une électrode de référence de potentiel constant (électrode au calomel ou Ag/AgCl) et une électrode de mesure métallique (indicatrice de la concentration en ion métallique).

Le saut de potentiel correspond au brusque saut de pM, ce qui définit le point équivalent.



IV- Titrages par complexométrie

2. Principe de dosage

- Le principe du titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :
 - il faut que la réaction soit quasi-totale donc doit correspondre à la formation d'un complexe parfait ($\beta_n > 10^3$) ;
 - il faut détecter le point équivalent, c'est-à-dire, le volume de ligand introduit pour avoir complexé tous les ions métalliques.

On utilise essentiellement 4 méthodes :

- **potentiométrie**
- **conductimétrie (cf chapitre 5)**



IV- Titrages par complexométrie

2. Principe de dosage

- Le principe du titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :
 - il faut que la réaction soit quasi-totale donc doit correspondre à la formation d'un complexe parfait ($\beta_n > 10^3$) ;
 - il faut détecter le point équivalent, c'est-à-dire, le volume de ligand introduit pour avoir complexé tous les ions métalliques.

On utilise essentiellement 4 méthodes :

- **potentiométrie**
- **conductimétrie (cf chapitre 5)**
- **colorimétrie : en présence d'un indicateur coloré**

On utilise des indicateurs colorés (In) qui sont des ligands plus faibles ($K_{f,M/MIn} \ll K_{f,M/MY}$) et qui forment avant le point d'équivalence un complexe coloré avec l'ion métallique en excès. Le ligand complexant Y plus fort que l'indicateur coloré In complexe l'ion métallique et remplace au niveau de l'équivalence le ligand coloré, ce qui se traduit par un changement de couleur.



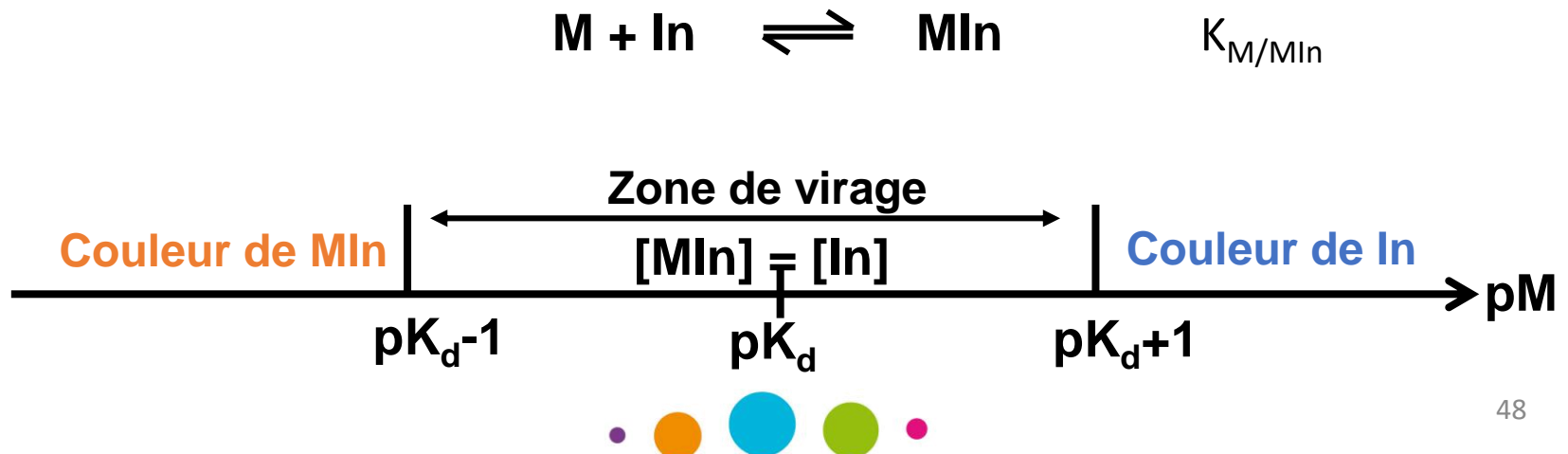
IV- Titrages par complexométrie

2. Principe de dosage

- Le principe du titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :
 - il faut que la réaction soit quasi-totale donc doit correspondre à la formation d'un complexe parfait ($\beta_n > 10^3$) ;
 - il faut détecter le point équivalent, c'est-à-dire, le volume de ligand introduit pour avoir complexé tous les ions métalliques.

On utilise essentiellement 4 méthodes :

- **potentiométrie**
- **conductimétrie** (cf chapitre 5)
- **colorimétrie** : en présence d'un indicateur coloré



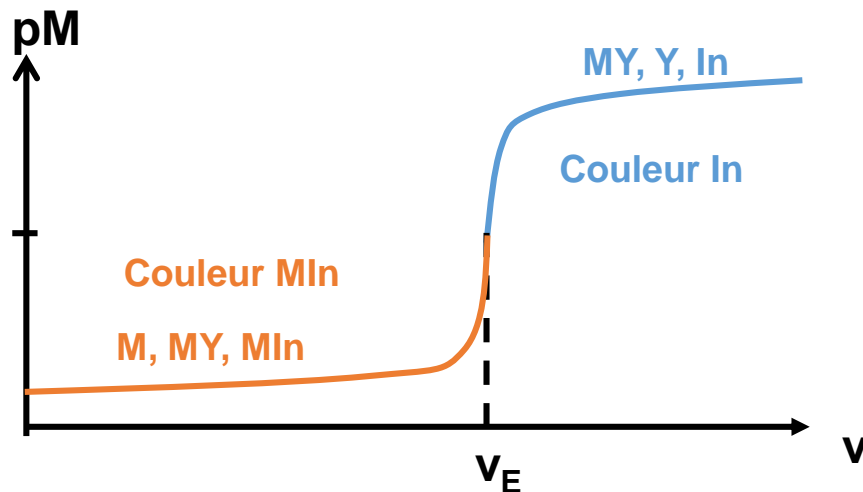
IV- Titrages par complexométrie

2. Principe de dosage

- Le principe du titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :
 - il faut que la réaction soit quasi-totale donc doit correspondre à la formation d'un complexe parfait ($\beta_n > 10^3$) ;
 - il faut détecter le point équivalent, c'est-à-dire, le volume de ligand introduit pour avoir complexé tous les ions métalliques.

On utilise essentiellement 4 méthodes :

- **potentiométrie**
- **conductimétrie (cf chapitre 5)**
- **colorimétrie : en présence d'un indicateur coloré**



IV- Titrages par complexométrie

2. Principe de dosage

- Le principe du titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :
 - il faut que la réaction soit quasi-totale donc doit correspondre à la formation d'un complexe parfait ($\beta_n > 10^3$) ;
 - il faut détecter le point équivalent, c'est-à-dire, le volume de ligand introduit pour avoir complexé tous les ions métalliques.

On utilise essentiellement 4 méthodes :

- **potentiométrie**
- **conductimétrie (cf chapitre 5)**
- **colorimétrie : en présence d'un indicateur coloré**

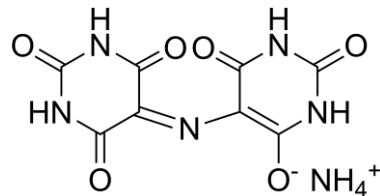
Exemples d'indicateurs utilisés avec l'EDTA

- Murexide :

Co^{2+} : jaune \rightarrow violet

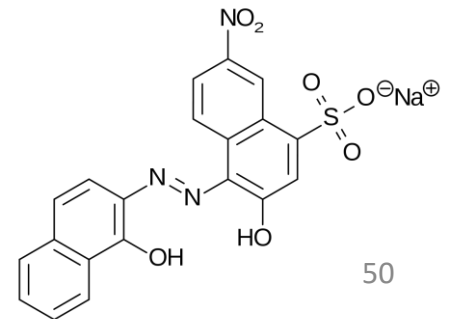
Cu^{2+} : jaune \rightarrow violet

Ni^{2+} : jaune \rightarrow pourpre



- Noir ériochrome T :

MIn : rouges ou violets \rightarrow In : bleu



IV- Titrages par complexométrie

2. Principe de dosage

- Le principe du titrage est analogue à celui des titrages acidobasiques :
 - il faut que la réaction soit quasi-totale donc doit correspondre à la formation d'un complexe parfait ($\beta_n > 10^3$) ;
 - il faut détecter le point équivalent, c'est-à-dire, le volume de ligand introduit pour avoir complexé tous les ions métalliques.

On utilise essentiellement 4 méthodes :

- **potentiométrie**
- **conductimétrie (cf chapitre 5)**
- **colorimétrie : en présence d'un indicateur coloré**
- **spectrométrie**

➤ La formation d'un complexe coloré (absorption dans le visible) permet de suivre l'évolution de sa concentration par mesure d'absorbance.

➤ Loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon l [ML_n]$

