

UNIVERITE BENYOUCEF BENKHEDDA
FACULTE DE MEDECINE _ DEPARTEMENT DE PHARMACIE
LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE
2^{ème} année Pharmacie

COMPLEXOMETRIE

Dr N.LAOUFI

ANNEE UNIVERSITAIRE 2015/2016

Plan du cours

I- Introduction.

II- Définition des complexes.

III- Structure et terminologie des complexes.

IV- Nomenclature des complexes.

V- Type de complexes.

VI- Stabilité des complexes.

VI-1- Constante de stabilité des complexes.

VI-2- Calcul des concentrations des différents constituants à partir de K_s .

VI-3- Prévion de la formation des complexes.

VII- facteurs influençant la complexation.

VII-1- Facteurs internes.

- Nature de l'ion coordinateur.

- Nature du coordinat.

•VII-2- Facteurs externes.

- Constante conditionnelle de stabilité.

- Influence du pH.

- Influence de la présence d'un autre coordinat.

- Influence de la présence d'un autre ion coordinateur.

I- Introduction

On s'intéresse à des composés appelés « composés d'addition, de coordination ou **complexes** » .

Les ions constitutifs de tels composés sont masqués à leurs réactions habituelles se déroulant normalement en solution.

Exemples de complexes nécessaires à la vie:

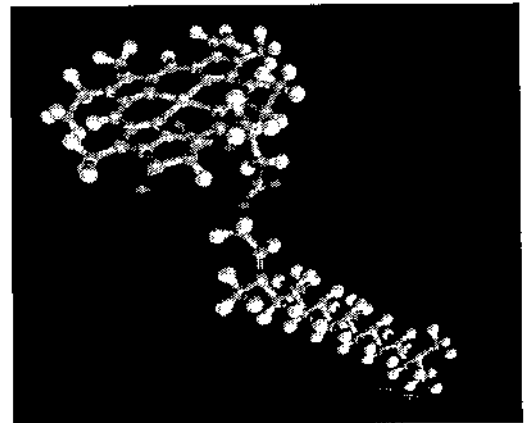


Exemple 1: L'hème

- Complexe du fer
- A la base de l'hémoglobine.
- Porphyrine + Fer

Exemple 2: La chlorophylle

- Complexe du magnésium Présent dans les feuilles des plantes vertes.
- Chlorine + Magnésium

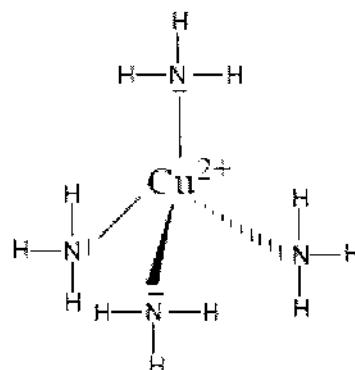


II- Définition des complexes

➡ Edifice poly atomique formé de :

- Un ou plusieurs **ions métalliques** d'une espèce donnée.
- Des ions ou molécules (minérales ou organiques) entourant les ions métalliques.

Exemple : complexe **cupritétramine** $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



III- Structure et terminologie des complexes

- L'ion métallique est appelé **élément central** ou **ion coordinateur**.
 - 1 ion coordinateur → complexe mononucléaire.
 - Plusieurs ions coordinateurs → complexe polynucléaire.

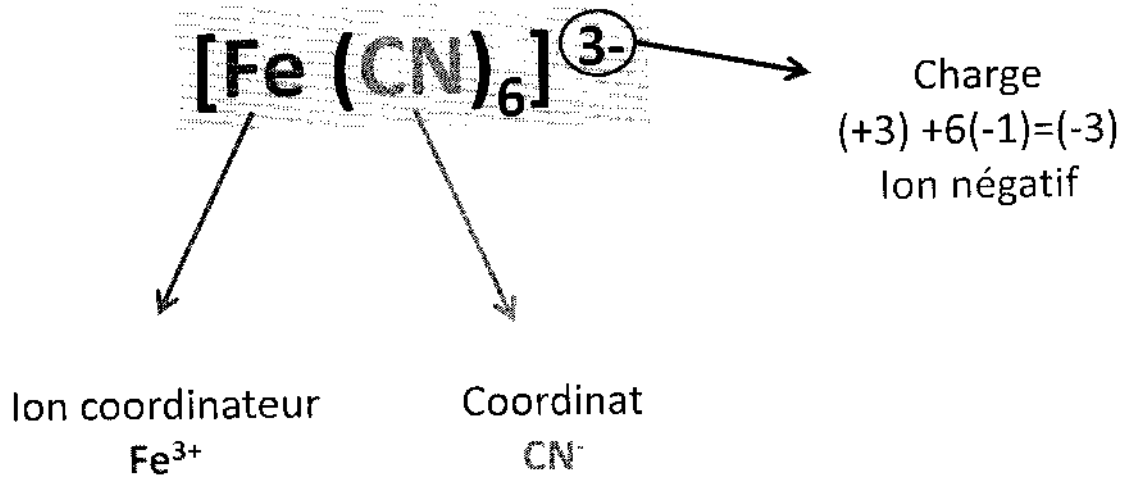
- Les ions ou molécules entourant l'ion coordinateur sont appelés **ligands** ou **coordinats**.
 - Si le coordinat contracte une liaison avec l'ion coordinateur → coordinat unidenté.
 - Si le coordinat contracte plusieurs liaisons avec l'ion coordinateur → coordinat polydenté ou multidenté (exp: hexadenté).

- La charge du complexe = charge de l'ion coordinateur + charges des coordinats.
→ Un complexe peut être : ion négatif, ion positif, molécule neutre.

- Les complexes sont représentés entre crochets.



Figure 1: Complexe ferricyanure



□ Le nombre de liaisons formées entre l'ion coordinateur et les coordinats est appelé : indice de coordination, coordinence ou nombre de coordination **NC**.

▪ $\text{NC} = 2, 4, 6, 8$

□ Types de liaisons : Ce sont des liaisons de coordination ou semi-polaires dans lesquelles:

▪ L'ion coordinateur = accepteur de doublet électronique = acide de Lewis.

▪ Le coordinat = donneur de doublet électronique = base de Lewis.

Figure 2 : liaisons de coordination = liaison de covalence dative

Un atome fournit un doublet et l'autre atome le reçoit dans une case vide

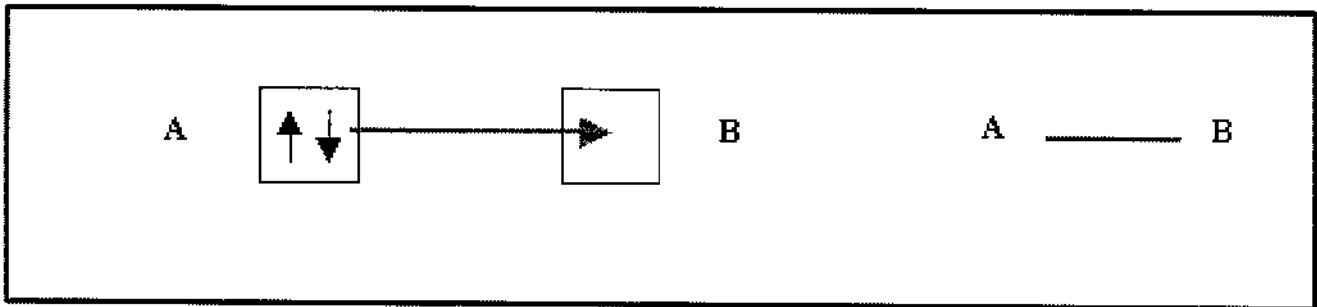
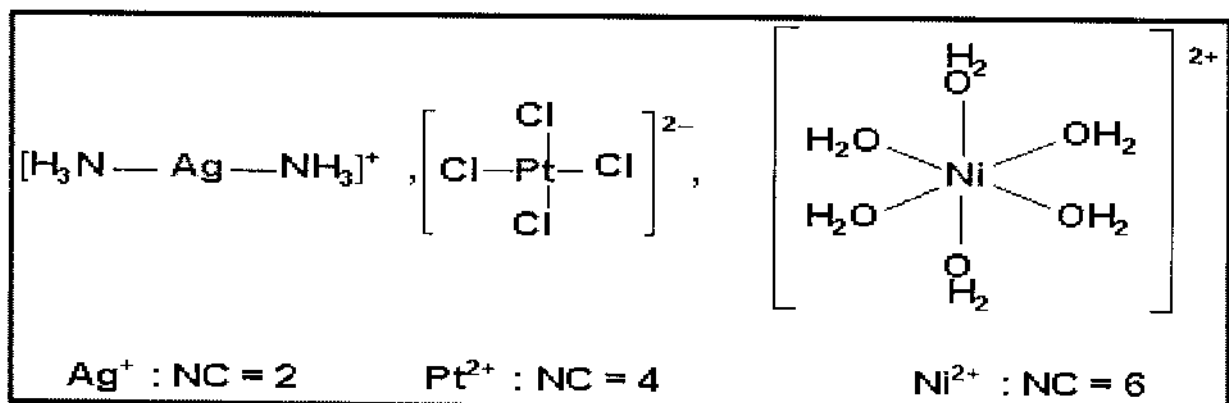


Figure 3: NC de quelques complexes



□ La géométrie d'un complexe = **polyèdre de coordination** = le corps géométrique décrit par la position des ligands dans l'espace.

Nombre de coordination	Géométrie	Exemples
2	Linéaire	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	Tétraèdre	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
	Plan carré	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
6	Octaèdre	$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$

IV- Nomenclature des complexes

Règles de nomenclature énoncées par I.U.P.A.C (*International Union for Pure and Applied Chemistry*).

A. Atome central / Ligands:

Formule du complexe : l'atome central est indiqué en premier, puis, dans l'ordre, les ligands négatifs, neutres et positifs ; la formule est placée entre crochets [].

Nom du complexe : l'atome central est nommé en dernier ; les ligands apparaissent dans l'ordre alphabétique, quelque soit leur charge (complexes chargés).

B. Nom des ligands

Anions : ils reçoivent le suffixe «O» : Cl⁻, chloro ; S₂O₃²⁻, thiosulfato.

Molécules, cations : nom inchangé. Exceptions : H₂O : aqua ; NH₃ : ammine ; CO : carbonyle ; NO: nitrosyle.

Les ligands pontants : (qui se lie à 2 ions métalliques ou plus) sont indiqués par μ (n° de liaisons). Exp: μ_2 chloro.

C. Le nombre d'oxydation de l'atome central

Indiqué par un chiffre romain pour bien accentuer son caractère formel Fe(II) ou Fe II.

D. Le nombre de ligands :

Indiqué par les **préfixes** di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, etc.

Si le ligand a un nom composé (organique) on utilise bis-, tris-, tétrakis-, pentakis, hexakis, etc. dans ce cas; le nom du ligand est mis entre parenthèses.

LA DÉNOMINATION D'UN COMPLEXE DÉPEND DE SA CHARGE:

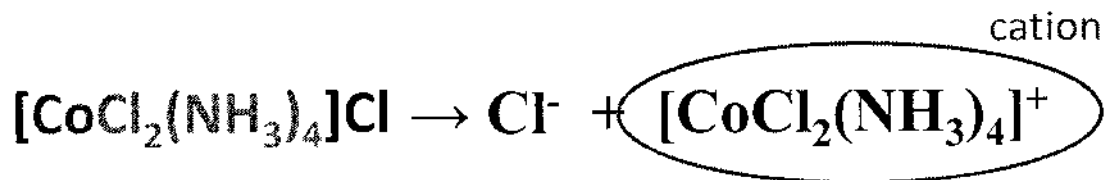
Charge négative (complexe anionique): nom du ligand + nom de l'ion coordinateur + suffixe « ATE » + charge de l'ion coordinateur (chiffre romain)
exp : K₃[Fe(CN)₆] = hexacyanoferrate(III) de potassium.

Charge positive (composé cationique): nom du ligand + nom de l'ion coordinateur + charge de l'ion coordinateur (chiffre romain);

ex: [Cu(NH₃)₄]²⁺ : tétrammine cuivre (II).

Charge neutre : nom de l'ion coordinateur + nom du ligand;

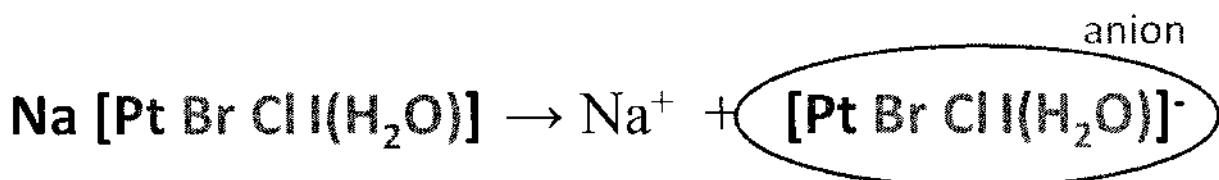
ex: [Fe(CO)₅] : fer pentacarbonyle.



1) Ligand : 2 ligands différents $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ ions Cl}^- : \text{ négatif} \\ 4 \text{ molécules NH}_3 : \text{ neutre} \end{array} \right.$

2) Ion coordinateur : 1 ion Co^{3+} : cation trivalent

Chlorure de tétrammine ~~de cobalt~~ cobalt (III)



1) Ligand : 4 ligands différents $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ ion Cl}^- : \text{ négatif} \\ 1 \text{ ion Br}^- : \text{ négatif} \\ 1 \text{ ion I}^- : \text{ négatif} \\ 1 \text{ molécule H}_2\text{O} : \text{ neutre} \end{array} \right.$

2) Ion coordinateur : 1 ion Pt^{2+} : cation bivalent

Aqua bromo ~~chloro~~ iodo platinate (II) de sodium

$[\text{CuBr}_2\{\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2\}_2] \rightarrow$ molécule neutre

1) Ligand : 2 ligands différents $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ ions } \text{Br}^- : \text{ négatif} \\ 2 \text{ molécules d'urée } \text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2 : \text{ neutre} \end{array} \right.$

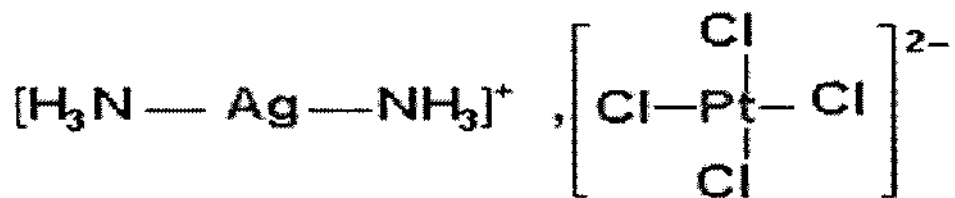
2) Ion coordinateur : 1 ion Cu^{2+} : cation bivalent

cuivre (II) di bromo bis (urée)

V- Types de complexes

1) Complexes simples

Le coordinaat n'est lié à l'ion coordinateur que par une seule liaison.



2) Complexes interne ou chélates

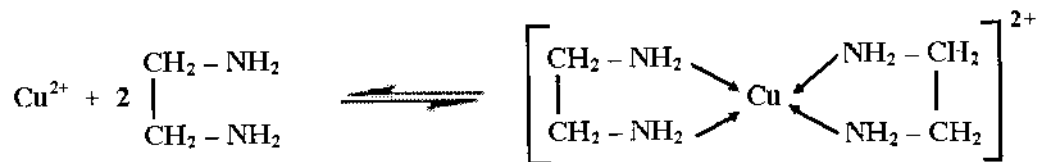
Coordinat *multidenté* qui contracte toutes ses liaisons avec un même ion **coordinateur**.

→ Structure cyclique

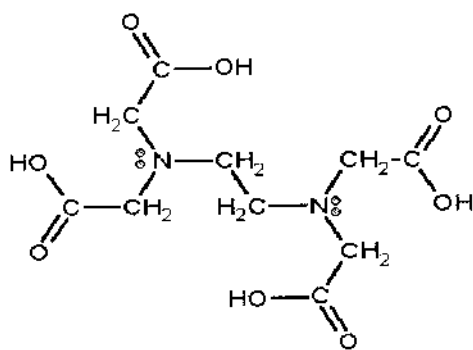
→ Ion métallique pincé par le coordinat (chélateur) → chélate.

Exemple 2 :

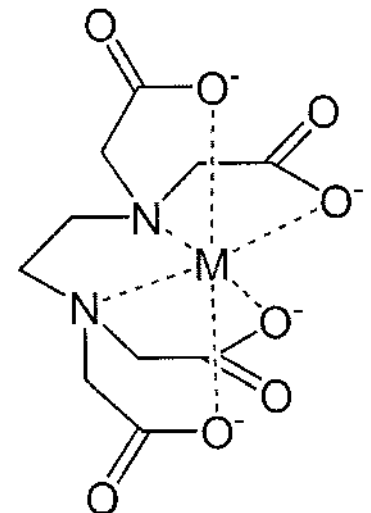
complexe formé entre l'ion cuivrique et l'éthylène diamine.



Exemple 1:



+ **M**



EDTA : Acide Ethylène Diamine Tétracétique

VI- Stabilité des complexes

On constate expérimentalement :

Complexes parfaits :

- Les constituants sont dissimulés à la plupart de leurs réactions habituelles.
- ➔ Très faible dissociation du complexe.

Complexes imparfaits :

- La dissimulation ne porte que sur quelques réactions.
- ➔ Dissociation plus ou moins grande du complexe en ses constituants.

Plus la stabilité est grande → plus la dissociation est faible
 → plus les concentrations des constituants sont faibles
 → plus le complexe est parfait.

1) Constante de stabilité des complexes

Soit un complexe $[M_m L_n]$ entre des ions coordinateurs M et des coordinats L .

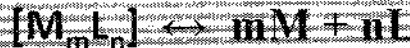
En solution aqueuse, ce complexe obéit à l'équilibre de sa :

▪ Formation.



Constante de formation ou de stabilité K_s^* .

▪ Dissociation.



Constante de dissociation K_c^* .

* notation recommandée par IUPAC

$$K_s = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m \cdot [L]^n}$$



$$-\text{Log } K_s = pK_s$$



Plus $K_s \uparrow \Rightarrow$ plus $pK_s \downarrow$
 \rightarrow plus le complexe est stable.

$$K_c = 1/K_s = \frac{[M]^m \cdot [L]^n}{[M_m L_n]}$$



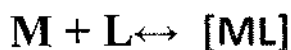
$$-\text{Log } K_c = pK_c$$



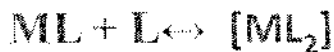
Plus $K_c \uparrow \Rightarrow$ plus $pK_c \downarrow$
 \rightarrow moins le complexe est stable.

□ Cas du complexe $[ML_n]$

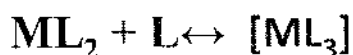
Les équilibres de formations **successifs** ou **consécutifs** et leurs constantes sont comme suit :



$$K_{s_1} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}$$



$$K_{s_2} = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]}$$

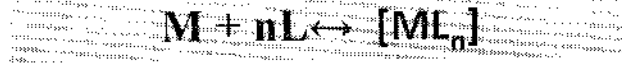


$$K_{s_3} = \frac{[ML_3]}{[ML_2] \cdot [L]}$$



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

- L'équilibre de formation directe d'un complexe $[ML_n]$ est donné par la réaction globale suivante :

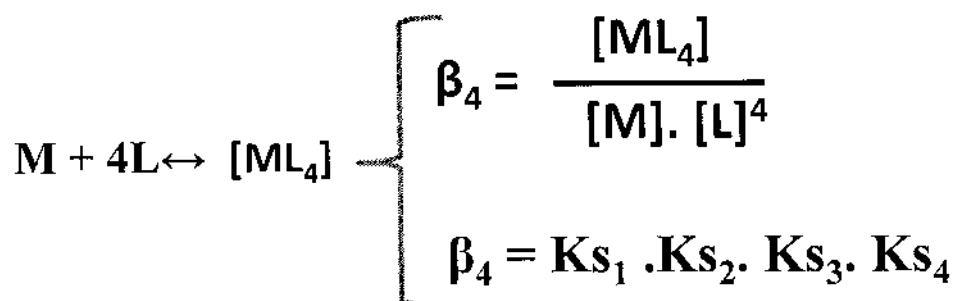
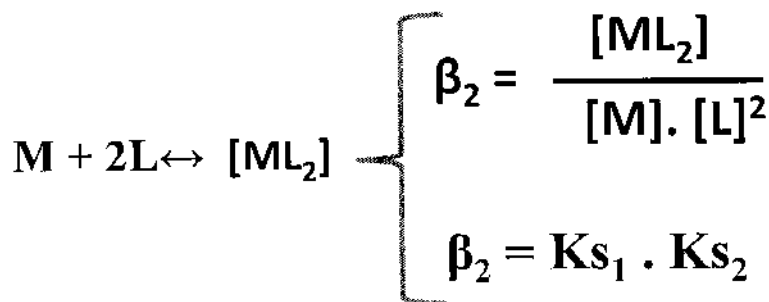


- La constante de stabilité globale ou cumulative relative à la formation de $[ML_n]$:

$$K_s = \prod_{i=1}^n K_{s_i} = K_{s_1} \cdot K_{s_2} \cdot K_{s_3} \cdot \dots \cdot K_{s_n}$$

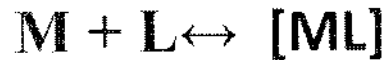
$$K_s = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n}$$

- Les étapes de formation du complexe $[ML_n]$ sont définies par des constantes cumulatives partielles « β » appelées produits de stabilité.



2) Calcul des concentrations des constituants à partir de K_s

□ Soit le complexe [ML] entre l'ion coordinateur M et le coordinaat L, d'après l'équilibre de formation suivant :



$$K_s = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \dots\dots(1)$$
$$C_M = [M] + [ML] \dots\dots(2)$$
$$C_L = [L] + [ML] \dots\dots(3)$$

calcul de [M], [L] et [ML]

↓

Efficacité de la complexation

de (2)

$$[ML] = C_M - [M] \dots\dots(4)$$

de (3) et (4)

$$[L] = C_L - [ML] = C_L - C_M + [M] \dots\dots(5)$$

En remplaçant (4) et (5) dans (1)

$$K_s = \frac{C_M - [M]}{[M] \cdot (C_L - C_M + [M])}$$

↓

Équation du second degré en [M]

□ Simplifications possibles :

$$\diamond \text{ Si } C_L = C_M = C \Rightarrow K_s = \frac{C - [M]}{[M]^2}$$

$$\Rightarrow [M] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_s C}}{2 K_s}$$

\diamond Si le complexe est assez stable $\log K_s > 7$ ou $K_s > 10^7$ pour que $[M] \ll C$:

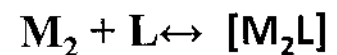
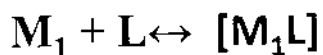
$$\Rightarrow K_s = \frac{C}{[M]^2}$$

$$\Rightarrow [M] = \sqrt{C / K_s}$$

3) Prévisions de formation des complexes à partir de K_s

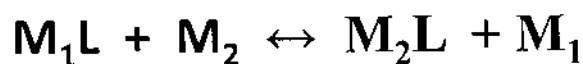
Déplacement mutuel des complexes

Complexe $[M_1L]$ $\xrightarrow{\text{Addition de } M_2}$ Complexe $[M_2L]$



$$K_{s1} = \frac{[M_1L]}{[M_1] \cdot [L]}$$

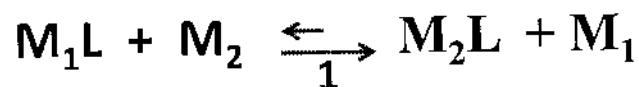
$$K_{s2} = \frac{[M_2L]}{[M_2] \cdot [L]}$$



$$K = \frac{[M_2L][M_1]}{[M_2][M_1L]} = \frac{K_{s2}}{K_{s1}}$$

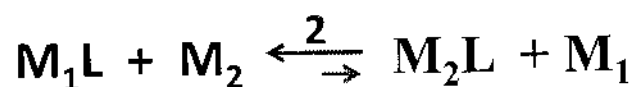
❖ Si $K_{s_2} > K_{s_1} \rightarrow K > 1 \rightarrow$ Sens 1 favorisé


\rightarrow Formation de $[M_2L]$



❖ Si $K_{s_1} > K_{s_2} \rightarrow K < 1 \rightarrow$ Sens 2 favorisé

\rightarrow Formation de $[M_1L]$



 **La réaction de complexation se fait dans le sens de formation du complexe le plus stable**

UNIVERITE BENYOUCEF BENKHEDDA
FACULTE DE MEDECINE _ DEPARTEMENT DE PHARMACIE
LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE
2^{ème} année Pharmacie

COMPLEXOMETRIE

SEANCE 2 – 01/02/2016

VII- Facteurs influençant la stabilité des complexes



1) Facteurs Internes :

a) Nature de l'ion coordinateur,

b) Nature du coordina.

2) Facteurs Externes (environnement):

a) Constante conditionnelle de stabilité,

b) Influence de l'environnement :

1- influence du pH de la solution

2- influence de la présence d'un autre coordinat.

3- influence de la présence d'un autre ion coordinateur.

1) Facteurs internes

a) Nature de l'ion coordinateur

❖ Un complexe est d'autant plus stable que son ion coordinateur ait :

- Une plus grande valence ionique .
- Un faible volume atomique.
- Une faible électropositivité (car acides de Lewis : accepteur de doublet électronique).

→ Alcalins (IA du tableau périodique des éléments):

→ ne donnent pas de complexes.

→ Les métaux de transition (bloc D du tableau périodique des éléments)

→ donnent les complexes les plus stables.

b) Nature du coordinat

❖ De façon générale, un complexe est d'autant plus stable que ses coordinats sont :

▪ Des bases fortes selon Lewis (fort pouvoir donneur de doublet électronique).

❖ CHELATEUR :

▪ Coordinat *multidenté* (ion ou molécule organique) qui contracte toutes ses liaisons avec un même ion coordinateur.

→ L'ion coordinateur est pris en pince par le chélateur → Cycle.

→ De tels complexes sont appelés complexes internes ou chélates.

❖ Stabilité des chélates :

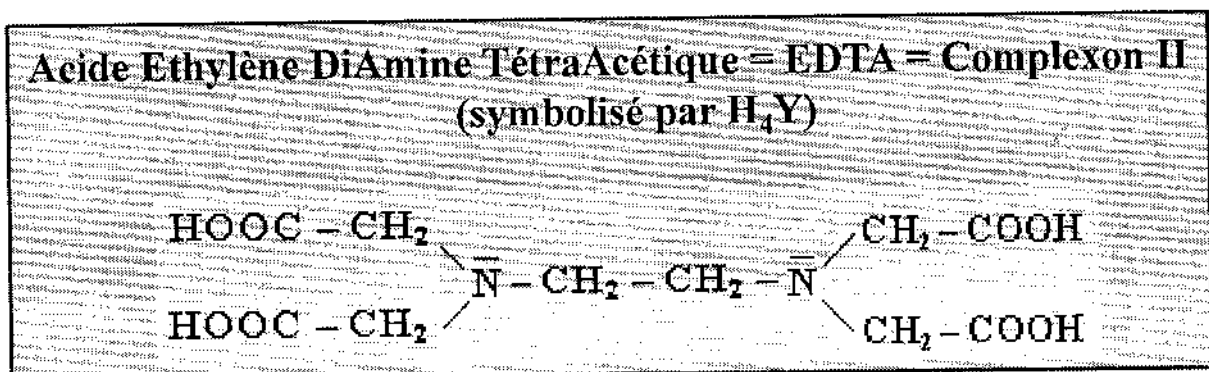
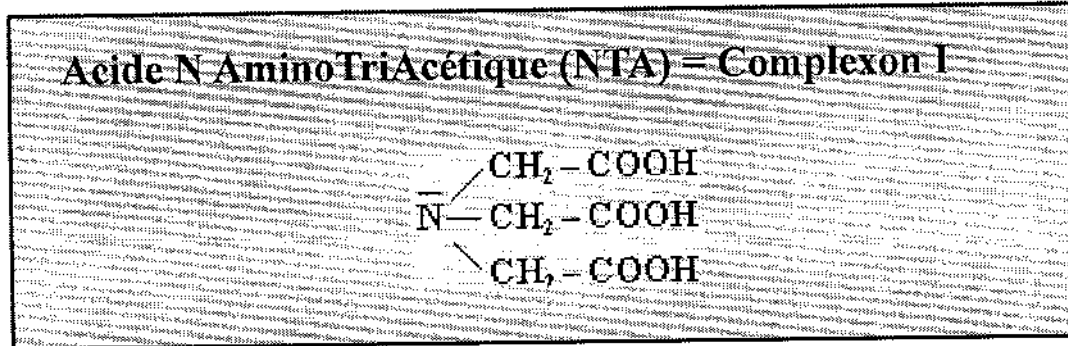


Tableau I: Facteurs de stabilité liés au chélateur.

Rapport:	
Nombre de chélateur	Valeur optimale = 1
Nombre d'ion coordinateur	
Nombre de cycle où le métal est engagé	+ nombre augmente + stabilité augmente
Nombre d'atomes constituant les cycles	Cycles pentagonaux Maximum de stabilité (moins tendus)
Nature des groupements donneurs d'e- libres	O et N conduisent aux chélates les plus stables

❖ Principaux chélateurs :

Ce sont, pour la plupart, des acides amino polycarboxyliques



L'EDTA existe sous d'autres formes :

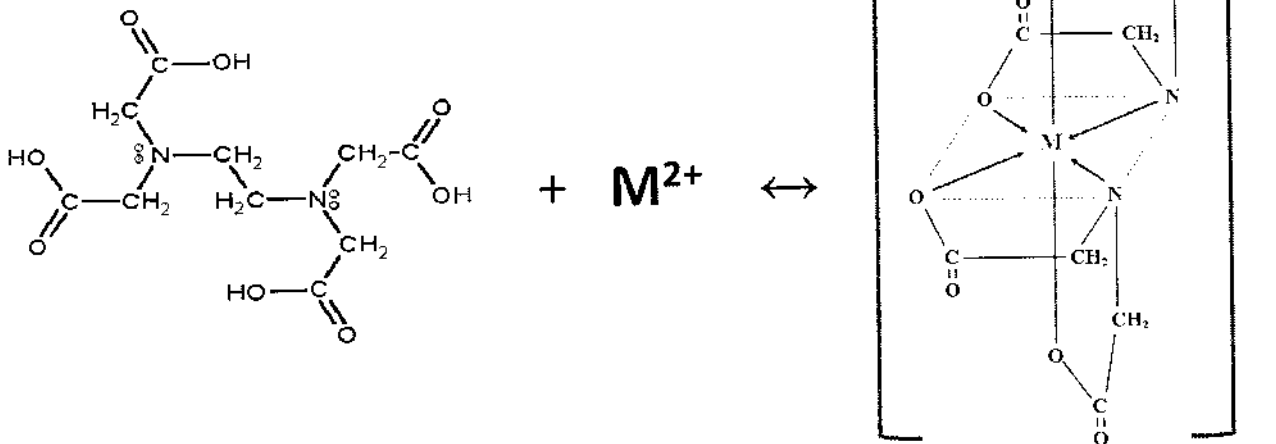
- ❖ Sel disodique = $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ = Complexon III = Trilon B = versenate = édétate disodique (IUPAC)
- ❖ Sel tétrasodique = Na_4Y = Complexon IV

❖ Structure détaillée d'un chélate métallique

L'EDTA engage avec un ion bivalent 6 liaisons chimiques :

2 liaisons covalentes (en rouge).

4 liaisons de coordination (en bleu).



L'EDTA forme-t-il des chélates stables ?

1) Facteurs externes

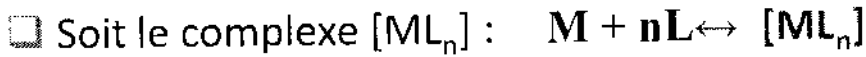
Jusqu'à présent, seul l'équilibre de complexation a été considéré.

Or, très souvent, des **réactions parasites** accompagnent la complexation.

→ Diminution de la stabilité des complexes.

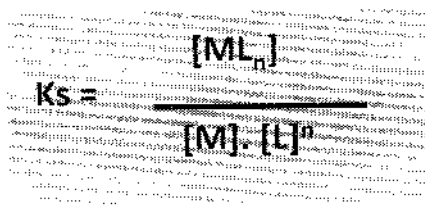
→ **Constante conditionnelle de stabilité «K's».**

a) Constante conditionnelle de stabilité K's



□ M et L participent à d'autres équilibres que celui de la complexation.

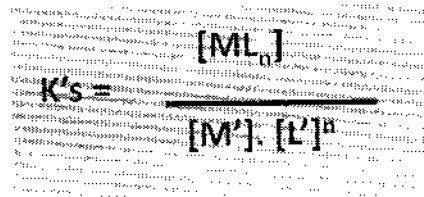
Constante réelle ou vraie de stabilité



➤ Seul l'équilibre de complexation est considéré.

➤ Ne reflète pas la réalité

Constante conditionnelle de stabilité



➤ Tous les équilibres (parasites) de M et L sont pris en compte.

➤ Correspond à la réalité.

$$K's = \frac{[ML_n]}{[M'] \cdot [L']^n}$$

➤ $[M']$: concentration totale de l'ion coordinateur n'ayant pas réagi avec le coordinaat.

$[M'] = \Sigma$ des [] de toutes les espèces contenant M, sauf $[ML_n]$.

➤ $[L']$: concentration totale du coordinaat n'ayant pas réagi avec l'ion coordinateur.

$[L'] = \Sigma$ des [] de toutes les espèces contenant L, sauf $[ML_n]$.

□ Si l'on divise $K's$ par Ks :

$$\frac{K's}{Ks} = \frac{[ML_n] / [ML_n]}{\frac{[M']}{[M]} \left[\frac{[L']}{[L]} \right]^n} = \frac{1}{\frac{[M']}{[M]} \left[\frac{[L']}{[L]} \right]^n}$$

□ On définit les coefficients de Schwarzenbach α :

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \quad \text{et} \quad \alpha_L = \frac{[L']}{[L]}$$

□ La relation entre $K's$ et Ks devient :

$$K's = \frac{Ks}{\alpha_M \cdot (\alpha_L)^n}$$

Ou encore;

$$\text{Log } K's = \text{log } Ks - \text{log } \alpha_M - n \text{log } \alpha_L$$

}

$\alpha \geq 1$

Car

$[M] \leq [M']$ et $[L] \leq [L']$

↓

$K's \leq Ks$

↓

Les réactions parasites diminuent de la stabilité du complexe

b) Influence de l'environnement sur la stabilité des complexes

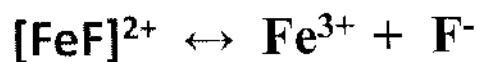
b-1) Influence du pH de la solution

- Concerne le complexe dont le coordinaat est une base conjuguée d'un acide faible.
 - Coordinaat susceptible de capter des ions hydroxonium H_3O^+
 - Coordinaat pouvant exister sous différentes formes $\text{HL}, \text{H}_2\text{L}, \dots, \text{H}_i\text{L}$

- Si le coordinaat est une base conjuguée d'un acide fort → le pH n'a aucune influence.

Exemple 1 : Stabilité de $[\text{FeF}]^{2+}$ en fonction du pH

- Solution aqueuse de $[\text{FeF}]^{2+}$ à une concentration C



$$K_s = \frac{[\text{FeF}^{2+}]}{[\text{Fe}] \cdot [\text{F}]} = 10^{5.2}$$

- On ajoute de l'acide HCl (en négligeant la variation du volume)

$$K'_s = \frac{K_s}{\alpha_{\text{Fe}} \cdot \alpha_{\text{F}}}$$

$$\alpha_{\text{Fe}} = \frac{[\text{Fe}']}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

et

$$\alpha_{\text{F}} = \frac{[\text{F}']}{[\text{F}^-]}$$

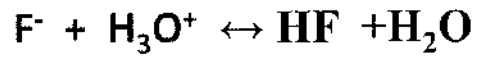
Fe^{3+} ne participe à aucune
équilibre acido-basique



$$[\text{Fe}'] = [\text{Fe}^{3+}]$$



$$\alpha_{\text{Fe}} = 1$$



$$K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} = 10^{-3.7}$$



$$[\text{F}'] = [\text{F}^-] + [\text{HF}]$$



$$\alpha_{\text{F}} = 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}$$

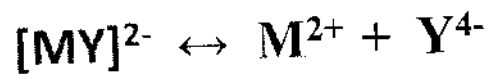
$$K's = \frac{K_s}{\alpha_{\text{Fe}} \cdot \alpha_{\text{F}}}$$



$$K's = \frac{K_s}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a}}$$

Exemple 2 : Stabilité des chélates métalliques de l'EDTA en fonction du pH

□ Solution aqueuse de $[MY]^{2-}$ à une concentration C



$$K_s = \frac{[MY^{2-}]}{[M^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}$$

□ On étudie l'influence du pH :

$$K'_s = \frac{K_s}{\alpha_M \cdot \alpha_Y}$$

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M^{2+}]}$$

M^{2+} ne participe à aucune équilibre acido-basique

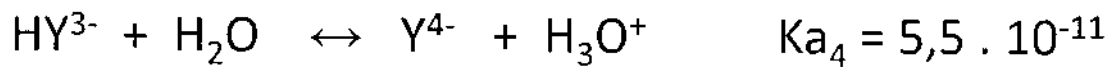
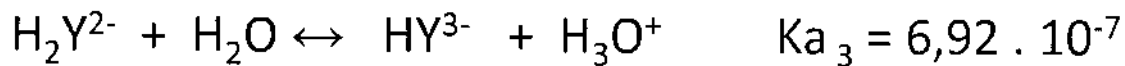
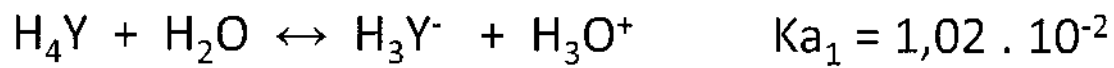


$$[M'] = [M^{2+}]$$

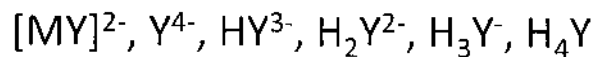


$$\alpha_M = 1$$

□ L'EDTA est un tétra-acide H_4Y qui se dissocie dans l'eau selon les équilibres successifs



□ quelque soit le pH, l'EDTA existe sous les formes suivantes:



$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y^{4-}]}$$



$$[Y'] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$



$$\alpha_Y = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_4}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_4} K_{a_3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a_4} K_{a_3} K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_{a_4} K_{a_3} K_{a_2} K_{a_1}}$$



$$\text{Log } K's = \text{log } K_s - \text{log } \alpha_Y$$



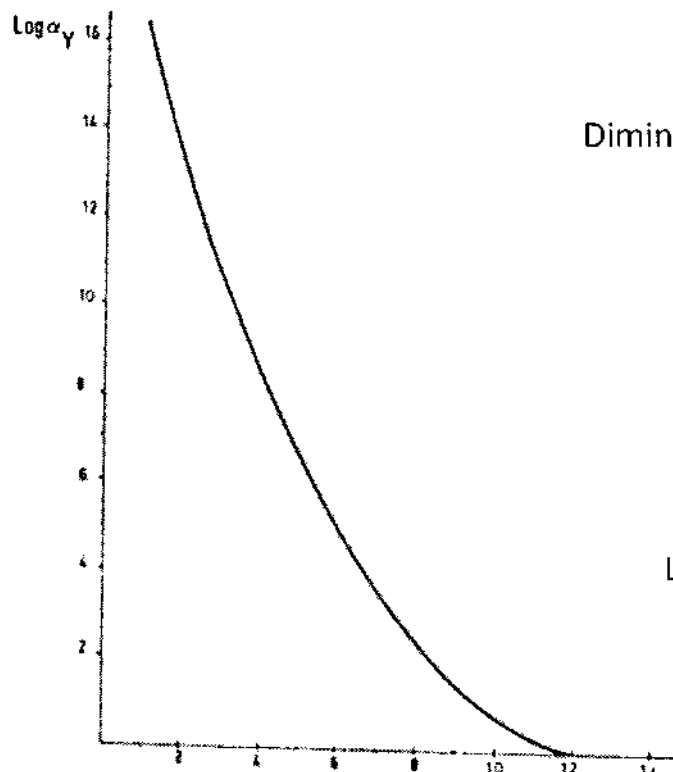
Pour que $K's = K_s$, il faut que $\alpha_Y = 1$

$$\alpha_Y = 1 + \underbrace{\frac{[H_3O^+]}{K_{a4}}}_{(1)} + \underbrace{\frac{[H_3O^+]^2}{K_{a4} K_{a3}}}_{(2)} + \underbrace{\frac{[H_3O^+]^3}{K_{a4} K_{a3} K_{a2}}}_{(3)} + \underbrace{\frac{[H_3O^+]^4}{K_{a4} K_{a3} K_{a2} K_{a1}}}_{(4)}$$

pH	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	α_Y	K'_{sCa}	K'_{sFe}
12	1	$2,18 \cdot 10^{-2}$	$3,80 \cdot 10^{-8}$	$2,14 \cdot 10^{-17}$	$2,51 \cdot 10^{-27}$	1,02	$10^{10,69}$	$10^{25,09}$
11	1	$2,18 \cdot 10^{-1}$	$3,80 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-14}$	$2,51 \cdot 10^{-23}$	1,22	$10^{10,6}$	$10^{25,01}$
10	1	2,18	$3,80 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-11}$	$2,51 \cdot 10^{-19}$	3,18	$10^{10,19}$	$10^{24,59}$
9	1	2,18.10	$3,80 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-8}$	$2,51 \cdot 10^{-15}$	2,28.10	$10^{9,34}$	$10^{23,74}$
8	1	$2,18 \cdot 10^2$	3,80	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-11}$	$2,23 \cdot 10^2$	$10^{8,35}$	$10^{22,75}$
7	1	$2,18 \cdot 10^3$	$3,80 \cdot 10^2$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	$2,51 \cdot 10^{-7}$	$2,56 \cdot 10^3$	$10^{7,29}$	$10^{21,69}$
6	1	$2,18 \cdot 10^4$	$3,80 \cdot 10^4$	2,14.10	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^4$	$10^{5,92}$	$10^{20,32}$
5	1	$2,18 \cdot 10^5$	$3,80 \cdot 10^6$	$2,14 \cdot 10^4$	2,51.10	$4,04 \cdot 10^6$	$10^{4,09}$	$10^{18,49}$
4	1	$2,18 \cdot 10^6$	$3,80 \cdot 10^8$	$2,14 \cdot 10^7$	$2,51 \cdot 10^5$	$4,04 \cdot 10^8$	$10^{2,09}$	$10^{16,49}$
3	1	$2,18 \cdot 10^7$	$3,80 \cdot 10^{10}$	$2,14 \cdot 10^{10}$	$2,51 \cdot 10^9$	$6,19 \cdot 10^{10}$	$10^{-0,09}$	$10^{14,30}$
2	1	$2,18 \cdot 10^8$	$3,80 \cdot 10^{12}$	$2,14 \cdot 10^{13}$	$2,51 \cdot 10^{13}$	$5,02 \cdot 10^{13}$	10^{-3}	$10^{11,40}$
1	1	$2,18 \cdot 10^9$	$3,80 \cdot 10^{14}$	$2,14 \cdot 10^{16}$	$2,51 \cdot 10^{17}$	$2,73 \cdot 10^{17}$	$10^{-6,73}$	$10^{7,66}$

Tableau I: abaques donnant la valeur de α_Y à différents pH pour chacun des termes (1), (2), (3), (4) et (5) pour les complexes EDTA-Ca et EDTA-Fe

Figure 3 : courbe de $\log \alpha_Y = f(\text{pH})$



À partir de pH = 12, $K's = K_s$

Diminution modéré du $\log \alpha_Y$ jusqu'à pH = 9



Si (pH > 10) → formation des hydroxydes métalliques



Lors des dosages par l'EDTA, le milieu est tamponné à pH (9-10).

Tampon ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$)

b-2) Influence de la présence d'un autre coordinat

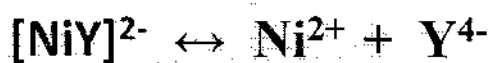
□ lorsqu'un complexe $[ML_{1n}]$ se trouve en solution en présence d'un coordinat L_2 de l'ion coordinateur M^{n+} .

→ Il y'a compétition entre L_1 et L_2 vis-à-vis de M^{n+} .

→ La répartition de M^{n+} entre L_1 et L_2 dépend des constantes de stabilité Ks_1 et Ks_2 ainsi que des concentration C_1 et C_2 .

Exemple 1 : Stabilité des chélates métalliques de l'EDTA-Ni en solution tamponnée NH_3/NH_4Cl

Réaction principale de complexation:



$$Ks1 = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} = 10^{18.6}$$

$$\text{Log } K's1 = \text{log } Ks1 - \text{log} \alpha_Y - \text{log} \alpha_{Ni}$$

Réactions parasites:

▪ Réactions acido-basique de Y^{4-}

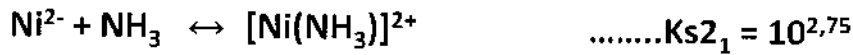
→ $\alpha_Y \# 1$

▪ Réactions de complexation de Ni^{2+} par le NH_3

→ $\alpha_{Ni} \# 1$

□ Calcul de α_{Ni}

La présence de NH_3 induit les équilibres de complexation suivants :



Les complexes NH_3 -Ni sont moins stables que EDTA-Ni

$$\alpha_{Ni} = \frac{[Ni']}{[Ni^{2+}]}$$



$$[Ni'] = [Ni^{2+}] + [Ni(NH_3)] + [Ni(NH_3)_2] + [Ni(NH_3)_3] + [Ni(NH_3)_4] + [Ni(NH_3)_5]$$



$$\alpha_{Ni} = 1 + [NH_3] Ks2_1 + [NH_3]^2 Ks2_1 Ks2_2 + [NH_3]^3 Ks2_1 Ks2_2 Ks2_3 + [NH_3]^4 Ks2_1 Ks2_2 Ks2_3 Ks2_4 + [NH_3]^5 Ks2_1 Ks2_2 Ks2_3 Ks2_4 Ks2_5$$

Les constantes $Ks2_1, \dots, Ks2_5$ sont connues

→ pour une certaine concentration de NH_3 libre

→ on peut calculer $\log \alpha_{Ni}$

exemple : $[NH_3] = 0,1M \rightarrow \log \alpha_{Ni} = 4,17$



□ Calcul de α_Y

Comme démontré dans « influence du pH » ; α_Y dépend du pH du milieu

$$\alpha_Y = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a4}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a4} K_{a3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a4} K_{a3} K_{a2}} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_{a4} K_{a3} K_{a2} K_{a1}}$$

A pH=9 : $\alpha_Y = 22.8 \rightarrow \log \alpha_Y = 1.3$

□ Calcul de K's

A pH=9 et à une concentration de $[NH_3] = 0.1M$

$\log \alpha_Y = 1.3$

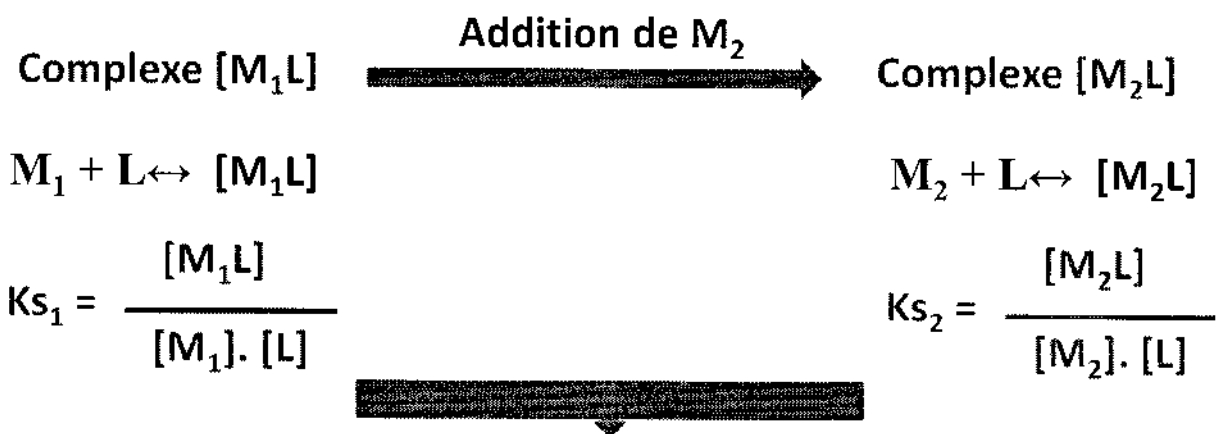
$\log \alpha_{Ni} = 4.17$



$K's1 = 10^{13.13}$

$\log Ks1 = 18.6$

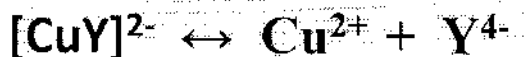
b-3) Influence de la présence d'un autre ion coordinateur



Compétition entre M_1 et M_2 vis-à-vis de L

Exemple 1 : Stabilité des chélates métalliques de l'EDTA-Cu en présence d'ions Ca^{2+}

Réaction principale de complexation:



$$K_{s_{\text{Cu}}} = \frac{[\text{CuY}^{2-}]}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]} = 10^{18.8}$$

$$\text{Log } K'_{s_{\text{Cu}}} = \text{log } K_{s_{\text{Cu}}} - \text{log } \alpha_{\text{Y}} - \text{log } \alpha_{\text{Cu}}$$

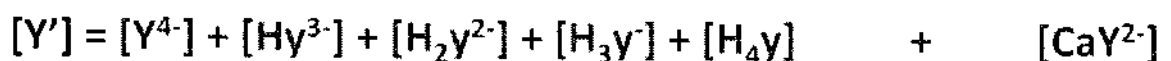
Réactions parasites:

- Réactions acido-basique de Y^{4-}
- Réactions de complexation de Y^{4-} avec Ca^{2+}

$$\rightarrow \alpha_{\text{Y}} = \alpha_{\text{Y(H)}} + \alpha_{\text{Y(Ca)}} \neq 1$$

□ Calcul de α_{Y}

$$\alpha_{\text{Y}} = \alpha_{\text{Y(H)}} + \alpha_{\text{Y(Ca)}}$$



$$\alpha_{\text{Y(Ca)}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]} = K_{s_{\text{Ca}}}$$

$$\alpha_{\text{Y(H)}} = 1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a4}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a4} K_{a3}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3}{K_{a4} K_{a3} K_{a2}} + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^4}{K_{a4} K_{a3} K_{a2} K_{a1}}$$



Pour une $[\text{Ca}^{2+}]$ connue et à pH connu $\rightarrow \alpha_{\text{Y}}$ connue

□ Calcul de α_{Cu}

$\alpha_{\text{Cu}} = 1$ car Cu^{2+} ne participe à aucune réaction parasite

□ Calcul de $K's_{\text{Cu}}$

$$\text{Log } K's_{\text{Cu}} = \text{log } Ks_{\text{Cu}} - \text{log } \alpha_Y - \text{log } \alpha_{\text{Cu}}$$

Sachant que $Ks_{\text{Ca}} = 10^{10.7}$; à pH=7 et à $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{log } \alpha_{\text{Cu}} = 0$$

$$\text{log } \alpha_Y \approx 7.7$$

$$\text{Log } Ks_{\text{Cu}} = 18.8$$



$$K's_{\text{Cu}} = 10^{11.1}$$

APPLICATIONS DES REACTIONS DE COMPLEXATION

VIII- Applications analytiques des réactions de complexation

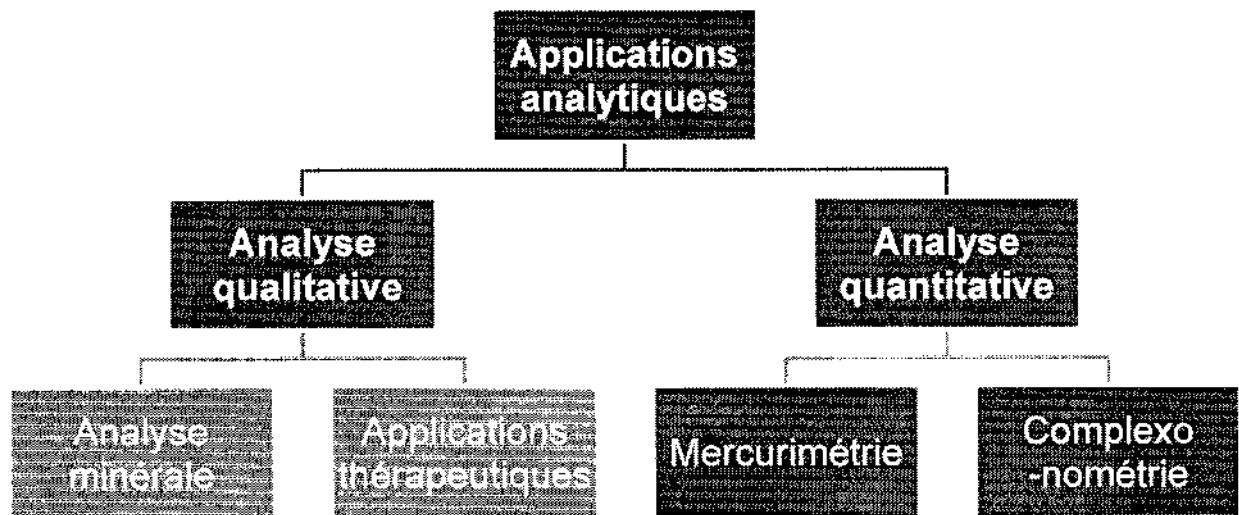


Figure 4 : différentes applications de la complexation

Analyse quantitative de la complexation

1- Mercurimétrie:

- Ensemble des méthodes titrimétriques basées sur la formation de complexes mercuriques (chlorés+++).
- Permet le dosage de ces ions correspondants: Hg^{2+} , CN^- , Br^- et Cl^-
- Méthodes abandonnées en raison de la toxicité du mercure.

2- Complexonométrie

a) Définition

☐ Ensemble de Méthodes titrimétriques basées sur :

La formation de chélates métalliques solubles dans l'eau.

☐ Permet le :

- Titrages de la quasi-totalité des métaux sauf les alcalins.
- Dosages sélectifs = Réalisation de dosages d'une espèce donnée dans une solution en contenant plusieurs (par action sur $K's$)

b) Principe d'un titrage complexonométrique

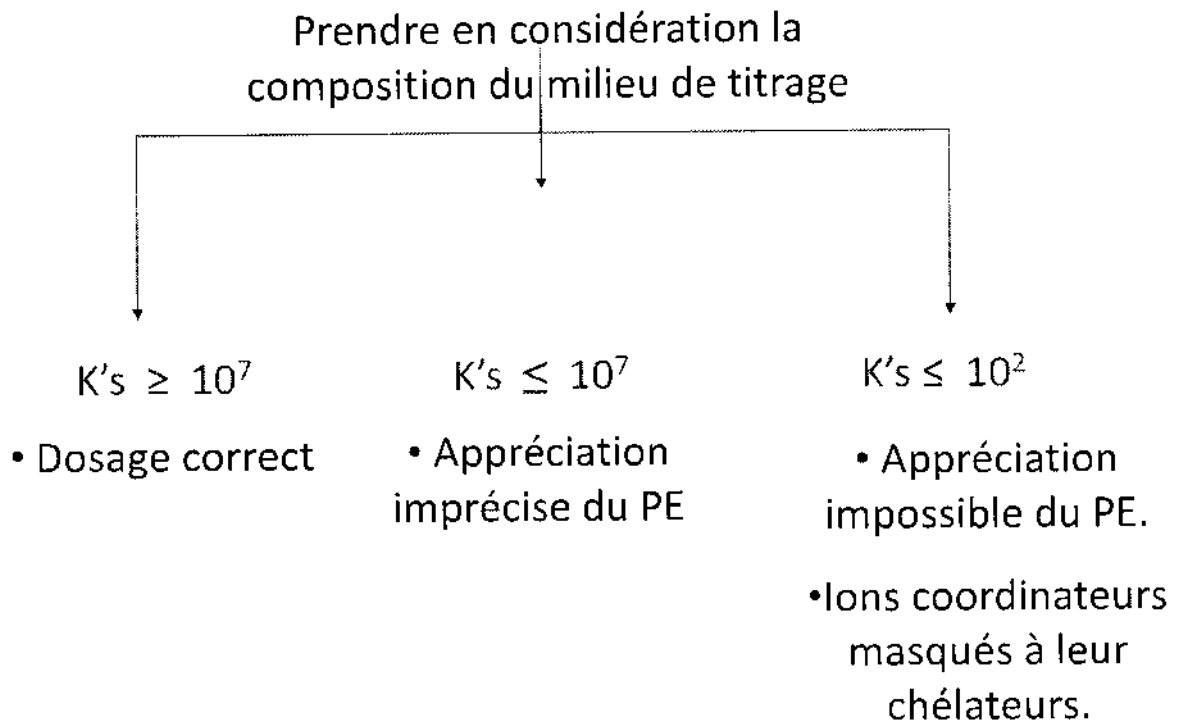
1- Mise en présence de quantités équivalentes de M et de L.

2- Appréciation du point de fin de titrage grâce à la variation \pm grande de $[M]^{n+}$ au voisinage du P.E

3- Prendre en considération les valeurs de $K's$ ainsi que C des solutions titrées et titrantes.

C) Conditions d'un titrage complexométrique

Méthodes visuelles → utilisation d'indicateurs de métaux.



En pratique; on fixe les $K's$ des substances du mélange à étudier :

- $K's \geq 10^7$: pour les chélates de l'ion métallique à doser.
- $K's \leq 10^2$: pour les chélates des ions métalliques susceptibles d'interférer.

d) Coordinats utilisés en complexonométrie

	H ₃ A
• Complexon I	pKa = (1,9; 2,5 et 9,7).
• Complexon II EDTA – H ₄ Y	
• Complexon III Na ₂ H ₂ Y	pKa = (1,9; 2,7; 6,1 et 10,3).
• Éthylène glycol bis amino-2 éthylether tétracétique	Peu utilisé

Tableau III : principaux coordinats utilisés en complexonométrie

e) Solutions étalons en complexonométrie

Tableau V : étalon ions coordinateurs

Tableau IV : étalon chélateurs

<p>La forme acide de l'E.D.T.A: H₄Y</p> <p>Sel de sodium di hydraté Na₂H₂Y.2H₂O de qualité «pour analyse».</p>
--

<p>Solutions d'ions Ca²⁺</p> <p>Solutions d'ions Zn²⁺</p>

Dissolution du
CaCO₃ dans une
quantité minimale
d'HCl

Dissolution du métal
Zn²⁺ dans une
quantité minimale
d'HCl

f) Solutions titrées en complexonométrie

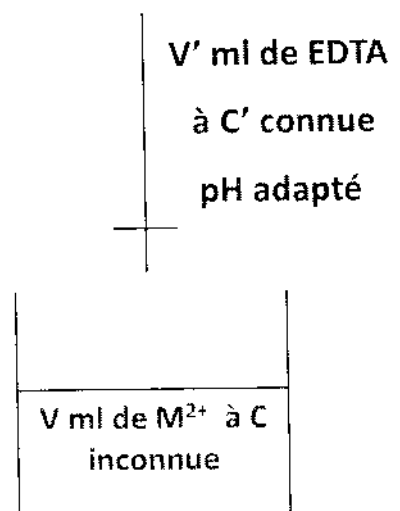
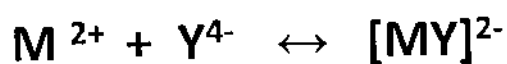
- ☐ Titres compris entre 0.1 et 0.001M
- ☐ Il faut éviter toute contamination par des ions métalliques étrangers (apportés par l'eau distillée et la verrerie utilisée).

g) Courbes de titrage

Titration d'une solution d'ions coordinateurs M^{2+} par une solution titrée de chélateur Y^{4-} :

Courbe de titrage: $[M]$ ou $pM = f(V'_Y)$

ou encore $[M']$ ou $pM' = f(V'_Y)$



h) Équations de la courbe de titrage

$$K_s = \frac{[MY]^{2-}}{[M^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}$$

$$K's = \frac{[MY]^{2-}}{[M'] \cdot [Y']}$$

Soit C_M et C_Y les concentrations de M et L dans le mélange

$$C_M = C \frac{V}{V + V'}$$

$$C_Y = C' \frac{V'}{V + V'}$$

$$C_M = [MY^{2-}] + [M']$$

$$C_Y = [MY^{2-}] + [Y']$$

$$[MY^{2-}] = C_M - [M']$$

$$[Y'] = C_Y - C_M + [M']$$

$$K's = \frac{[MY]}{[M'] \cdot [Y']}$$

$$\Rightarrow K's = \frac{C_M - [M']}{[M'] \cdot (C_Y - C_M + [M'])}$$



$$K's [M']^2 + [K's (C_Y - C_M) + 1] [M'] - C_M = 0$$



$$[M'] = \frac{-[K's (C_Y - C_M) + 1] + \sqrt{[K's (C_Y - C_M) + 1]^2 + 4 K's C_M}}{2K's}$$

L'équation précédente est adaptée et simplifiée à chaque valeur de V' .

Début de titrage	$-\log C$
Avant le P.E $C_Y < C_M$	$pM = -\log (C_M - C_Y)$
Au le P.E $C_Y = C_M$	$pM' = \frac{1}{2} (\log K's - \log C_M)$
Après le P.E $C_Y > C_M$	$pM' = \log K's + \log \frac{(C_Y - C_M)}{C_M}$

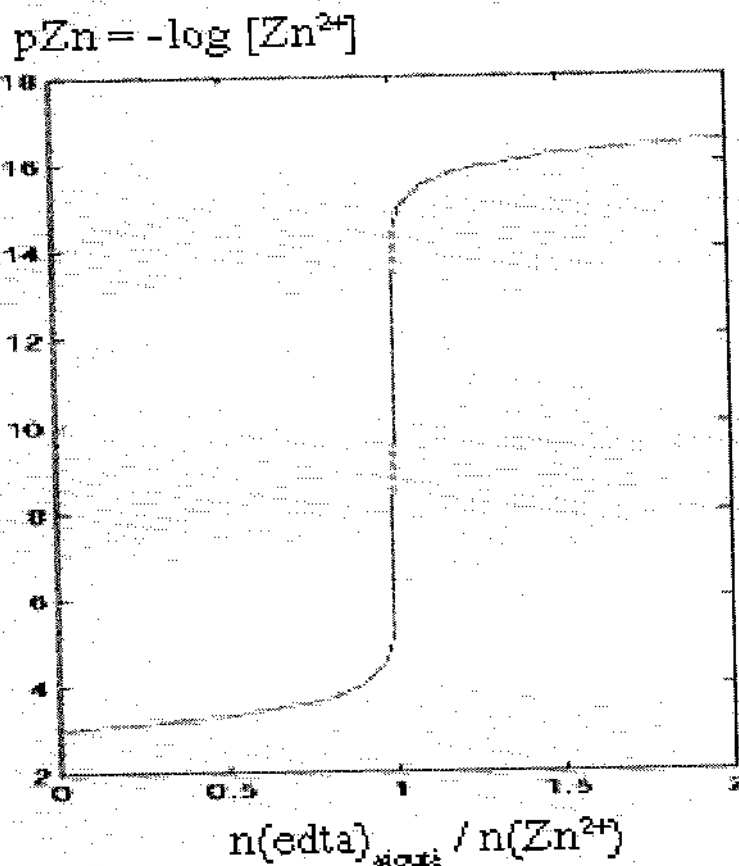
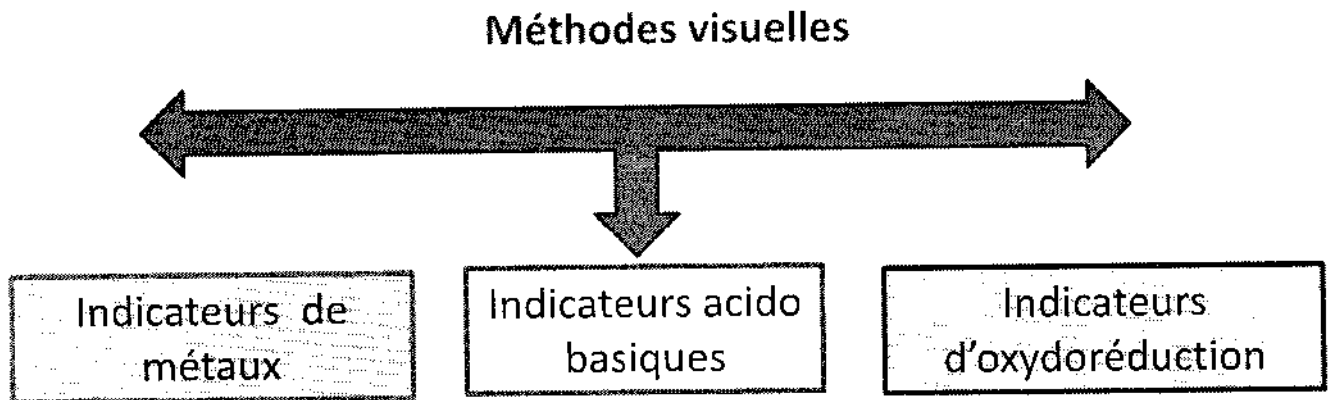
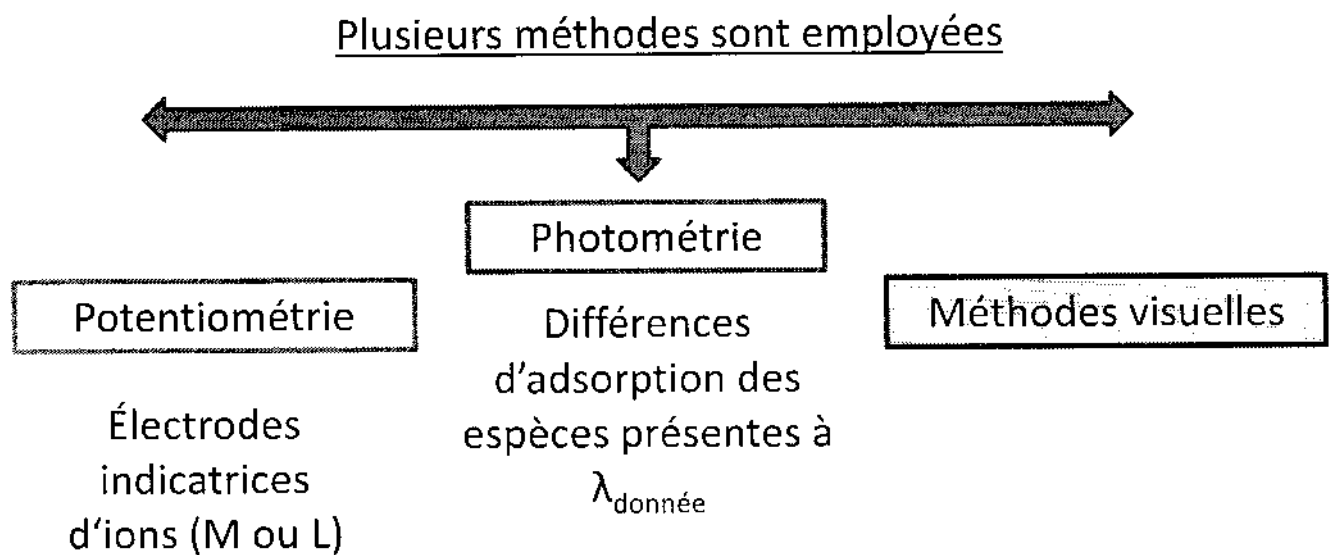


Figure 5: Courbe de titrage de 10 ml de Zn^{2+} (10^{-2} M) par E.D.T.A (10^{-2} M)



h) Détection du point de fin de titrage

Variation \pm brusque de pM (pM') au voisinage du P.E



h-1 Indicateurs de métaux

- ❑ Ce sont des composés qui changent de couleur lorsqu'ils sont en présence d'ions métalliques à concentration suffisante.
- ❑ Ils se comportent comme des chélateurs vis-à-vis des ions métalliques.
- ❑ Forme anionique non complexée a une couleur différente de la forme complexée.

■ Classification des indicateurs de métaux

1- Indic dont l'anion est incolore

- C'est l'ions métallique qui constitue le chromophore

• Exemple:

ions thiocyanates et sulfosalicylate employés comme Inds du fer (III)

2- Indic dont l'anion est coloré
Indic métallochrome

- Polyacides et chélateurs à la fois



- L'indic porte un ou plusieurs groupements chromophores.

■ indicateurs métallochromes « H_nI »

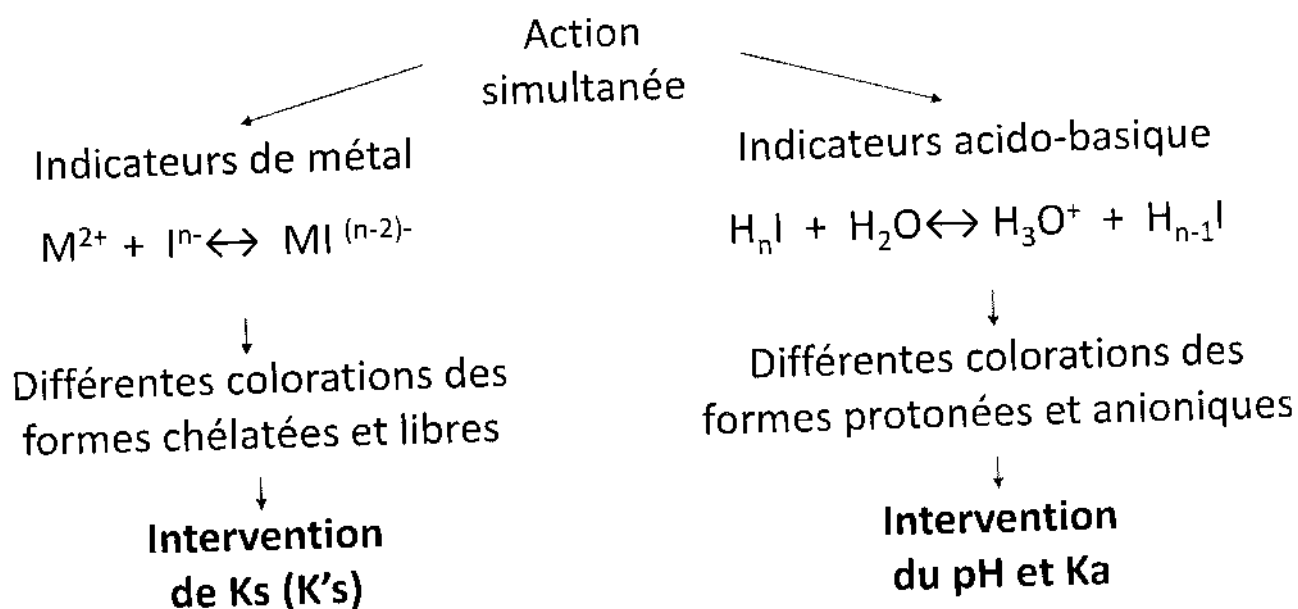
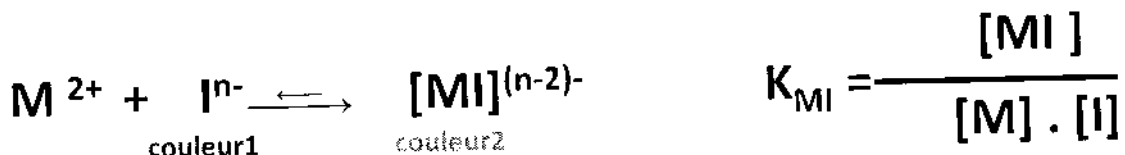


Tableau VI : Classification des indicateurs métallochromes

Types d'indicateurs	Exemples	Types d'ions Sensibles
Dérivés azoïques	NET	Mg ²⁺
	Calcon	Ca ²⁺
	Patton/ reeder	Ca ²⁺
	PAN	Hg ²⁺ / Cu ²⁺
	Zincon	Zn ²⁺
Phtaléine /sulfonephtaléine	calcéine	Ca ²⁺
Dérivés du triphénylméthane	aluminon	Al ³⁺
Dérivés composés	Murexide	Ca ²⁺ ; Co ²⁺ ; Ni ²⁺ ; Cu ²⁺ .
	Purpurate d'ammonium	
	Penta-acide	

☛ Zone de virage de « H_nI »

En théorie :



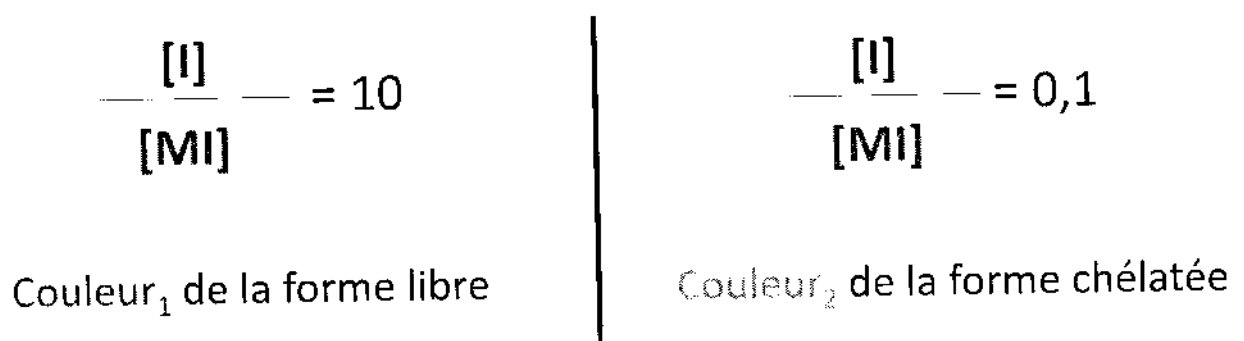
↓
Virage de couleur implique que toute la forme libre de l'indicateur ait été complexée

$$[I] = [MI] \quad \longrightarrow \quad [M] = 1/ K_{MI}$$

$$pM_{\text{virage}} = \log K_{MI}$$

En pratique :

La perception visuelle de l'une des deux formes débute lorsqu'elle est égale à au moins 10% de l'autre forme; c.à.d:



$$pM = \log K_{MI} \pm 1$$

$$\text{Limites de la zone de virage} = [(pKd-1) - (pKd +1)]$$

■ Choix de « H_nI »

Utilisation de l'Ind « I » pour le titrage de M par Y

1- Chélate [MI] suffisamment stable

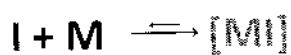
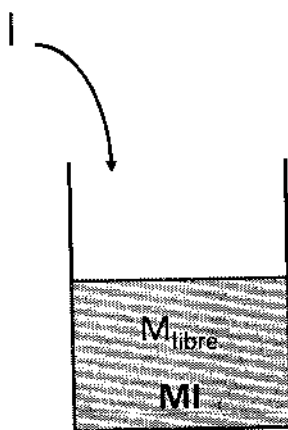


2- Chélate [MI] moins stable que le chélate [MY]

↓
 $K's_{MI} \geq 10^7$

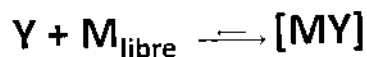
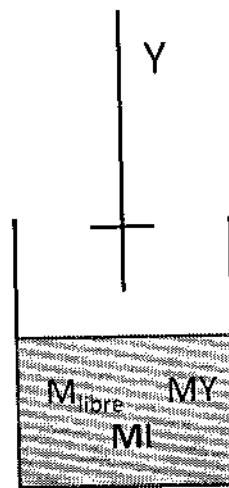
↓
 $K's_{MI} < K's_{MY}$

Début du dosage



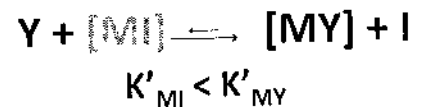
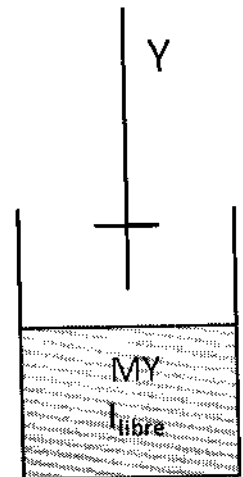
La solution prend la couleur du complexe [MI]

Au cours du dosage



La solution reste de la couleur de [MI]

Fin du dosage



Y déplace M de son complexe [MI]

VIRAGE → solution prend la couleur de I_{libre}.

❖ exemple d'étude « H_nI » : Noir Eriochrome T

➤ dosage des ions Mg²⁺ en présence de l'E.D.T.A

Tableau VII : Conditions du dosage

Valeur de pH du milieu:	
$K's_{MgY} > 10^7$	
Absence de précipitation de Mg ²⁺ s/f de Mg(OH) ₂ peu soluble	
2- Virage de l'Ind; avec:	
2 teintes différentes pour I _{libre} et I _{chélaté}	Zone de virage Ind correspondant à la zone de variation du P.E

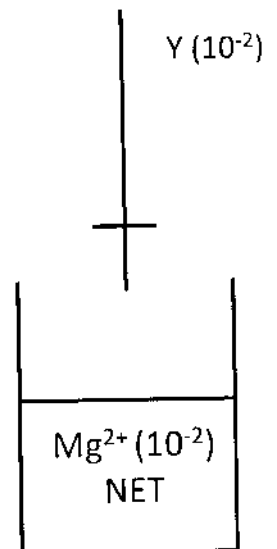
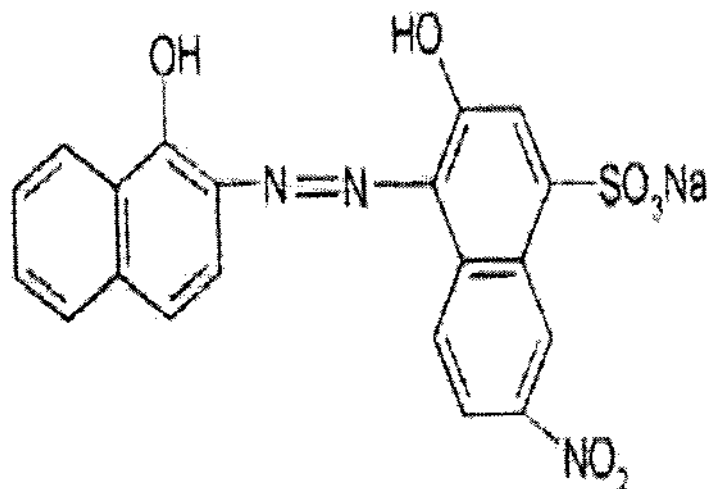


Tableau IIX : Caractéristiques du NET

Indicateur métallochrome spécifique au dosage des Mg²⁺

Noir d'Eriochrome T:

3-Hydroxy-[1-hydroxy-2-naphtaleny]azo]7-nitro-naphtaleno-sulfonate de sodium



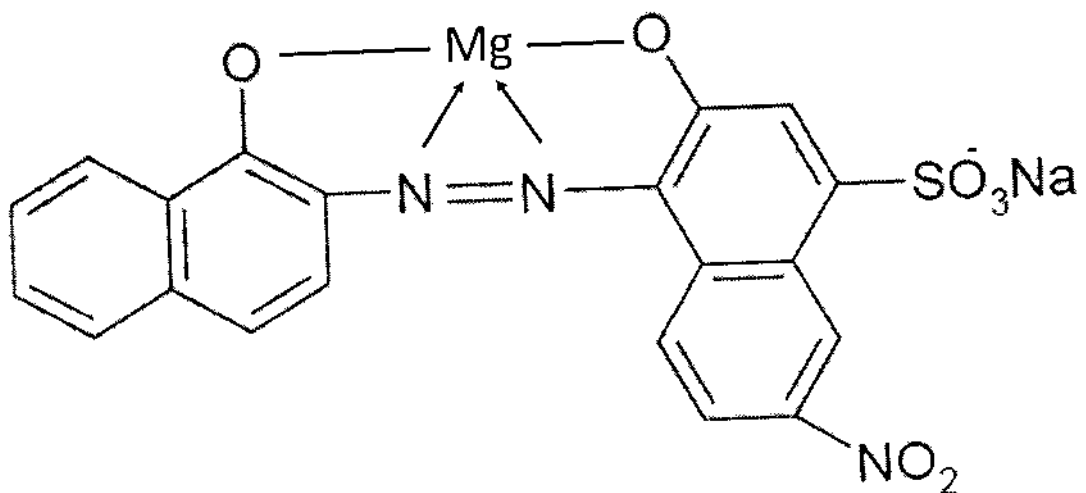
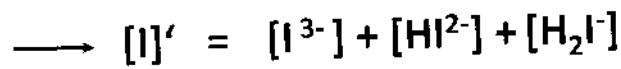


Figure 6 : structure du complexe $[MgI]^-$

De couleur rouge

<u>Nature: triacide H_3I</u>	
<u>1^{ère} acidité:</u>	très forte; due au gpts sulfonique SO_3H^- :
	$H_3I + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + H_2I^-$ rouge
<u>2^{ème} acidité:</u>	faible de $Ka_2 = 10^{-6.3}$
	$H_2I^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HI^{2-}$ bleu
<u>3^{ème} acidité:</u>	très faible de $Ka_3 = 10^{-11.6}$
	$HI^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + I^{3-}$ orangé
<u>Chélate $[MgI]^-$</u>	
	$I^{3-} + Mg^{2+} \rightleftharpoons [MgI]^- \quad K_{MgI} = 10^7$
	Moins stable que le chélate $[MgY]^{2-}$
	$Y^{4-} + Mg^{2+} \rightleftharpoons [MgY]^{2-} \quad K_{MgY} = 10^{8.7}$

➤ influence du pH sur la coloration de I_{libre}

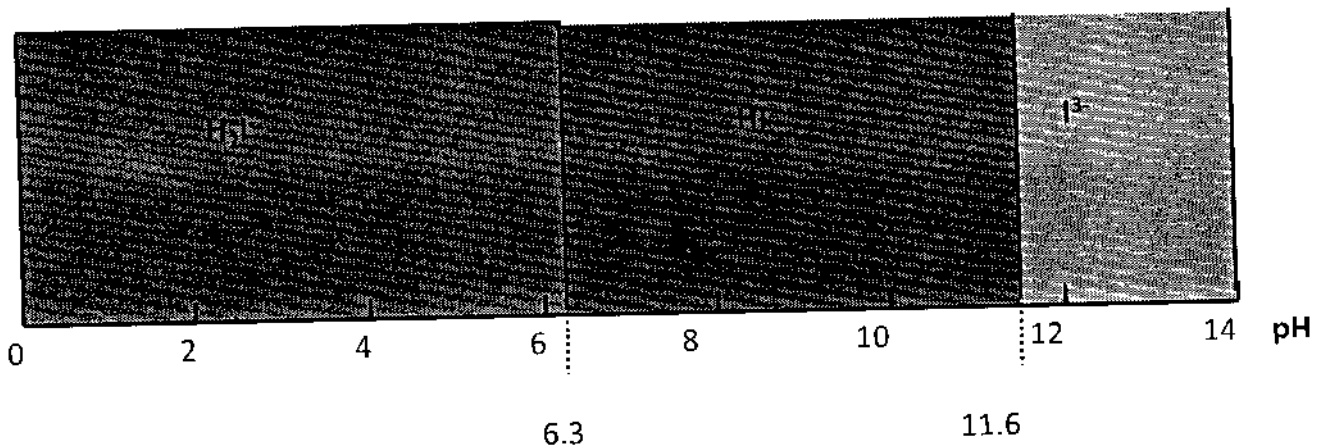


$$\alpha_1 = \frac{[I^\prime]}{[I^{3-}]} \quad \alpha_1 = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_2} K_{a_3}}$$

$$\alpha_1 = \underbrace{1}_A + \underbrace{[H_3O^+] \cdot 10^{11.6}}_B + \underbrace{[H_3O^+]^2 \cdot 10^{17.9}}_C$$

Les termes A, B et C correspondent respectivement aux C de I^{3-} , HI^{2-} et H_2I^-

Figure 7 : Espèces prédominantes de I_{libre} en fonction du pH



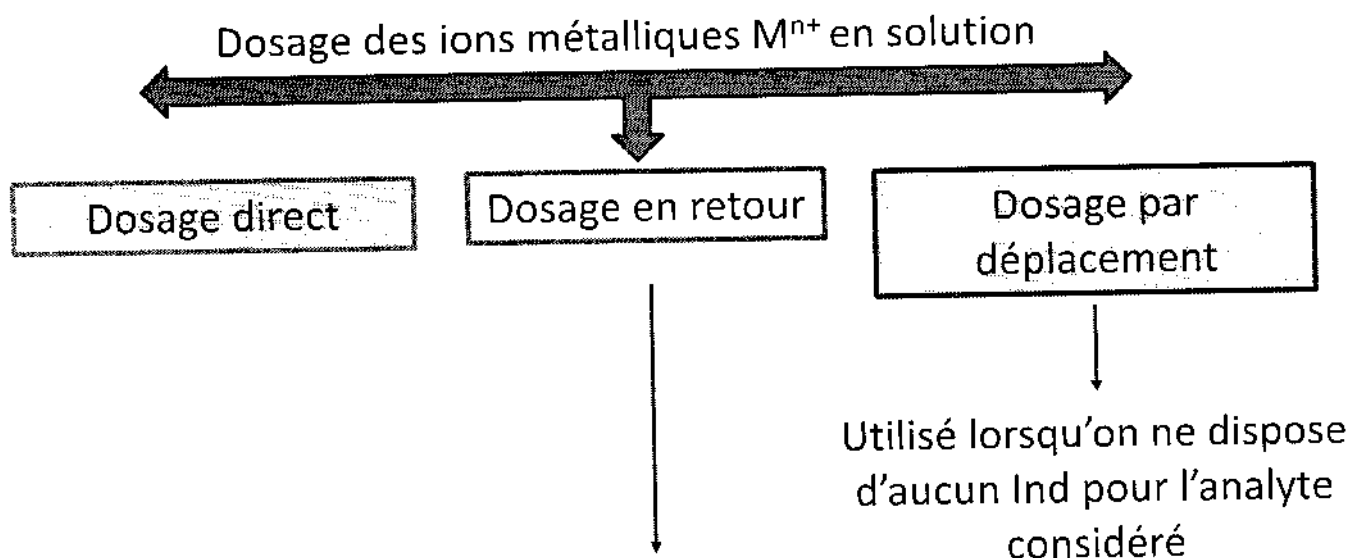
Zone de pH du titrage

→ **Zone [6.3 – 11.6]**

→ Virage du rouge ([MgI⁻]) au bleu (HI²⁻)

TECHNIQUES DE DOSAGE PAR COMPLEXATION

i) Techniques de dosage



- on ne dispose pas d'un **Ind approprié**.
- réaction analyte/ E.D.T.A est **trop lente**;
- analyte forme un **précipité** au pH requis pour son dosage

1- Dosage direct

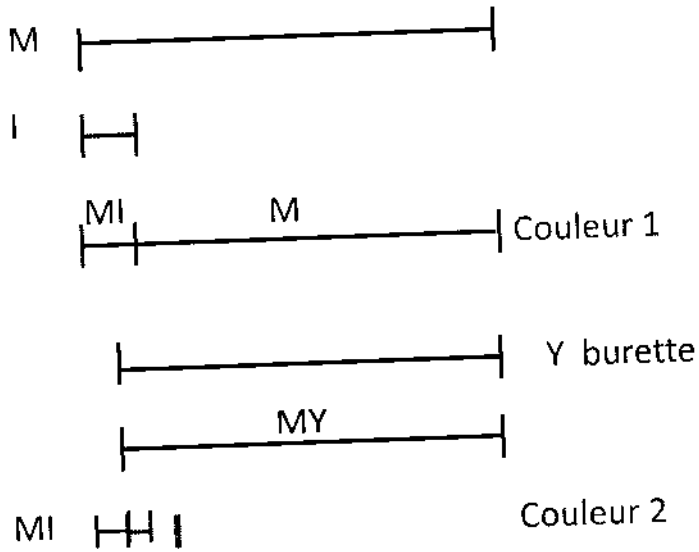
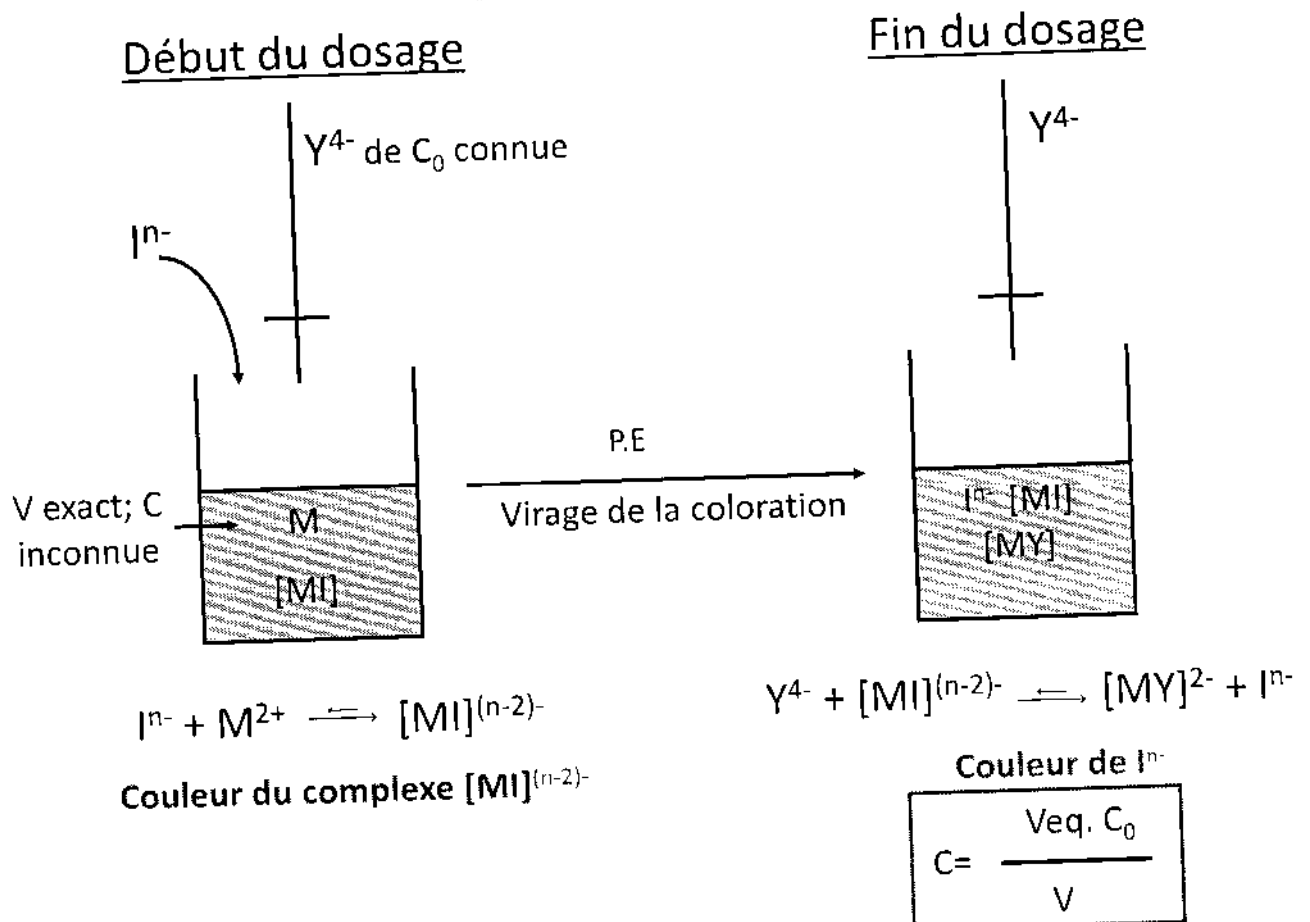


Figure 8: représentation schématique du dosage direct des ions M par le complexon III

1- Dosage direct



2- Dosage en retour

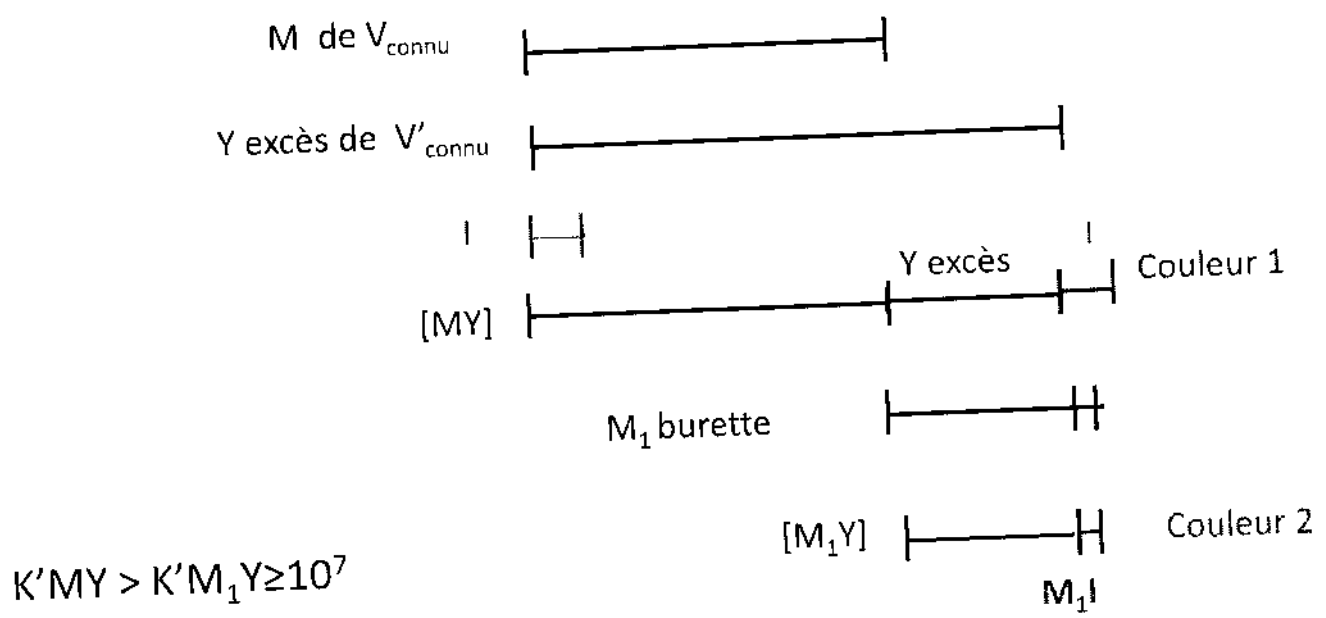
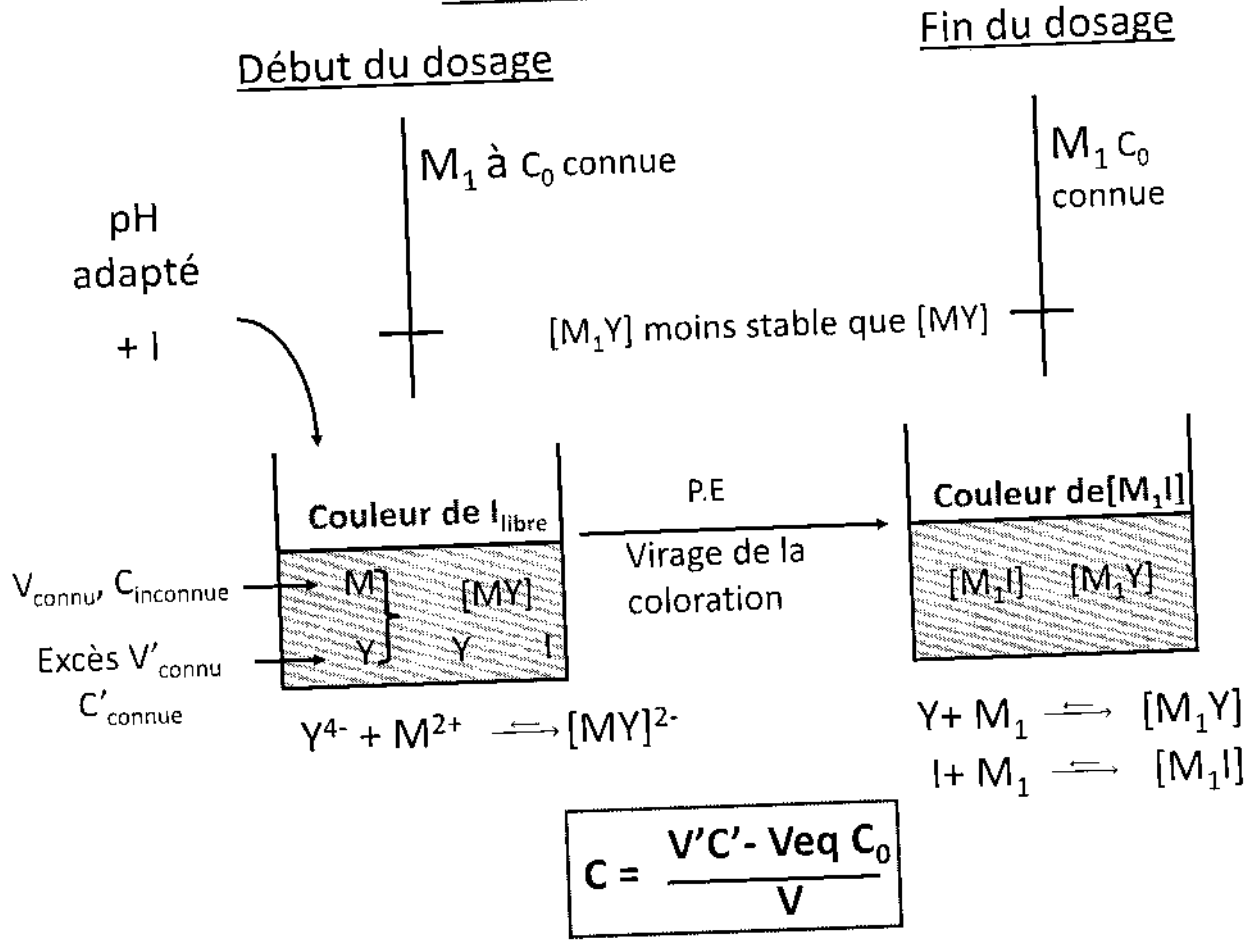


Figure 9 : représentation schématique du dosage en retour des ions M par le complexon III

2- Dosage en retour



3- Dosage par déplacement (par substitution)

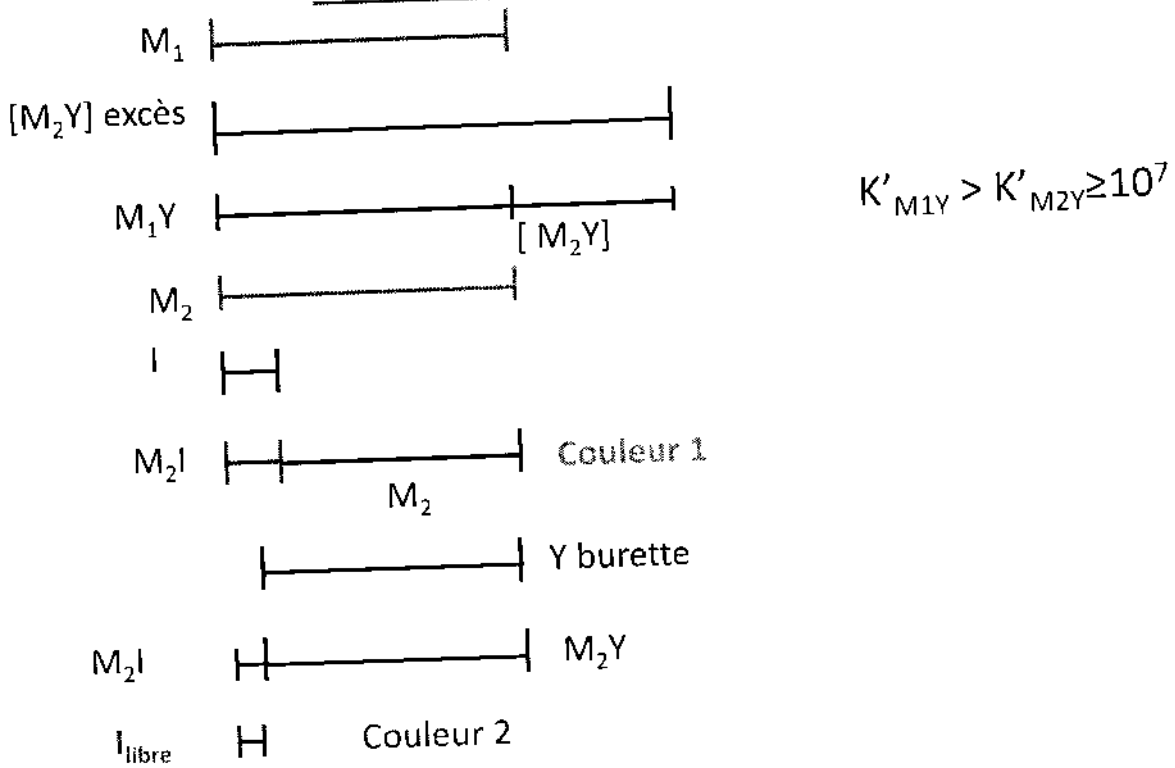
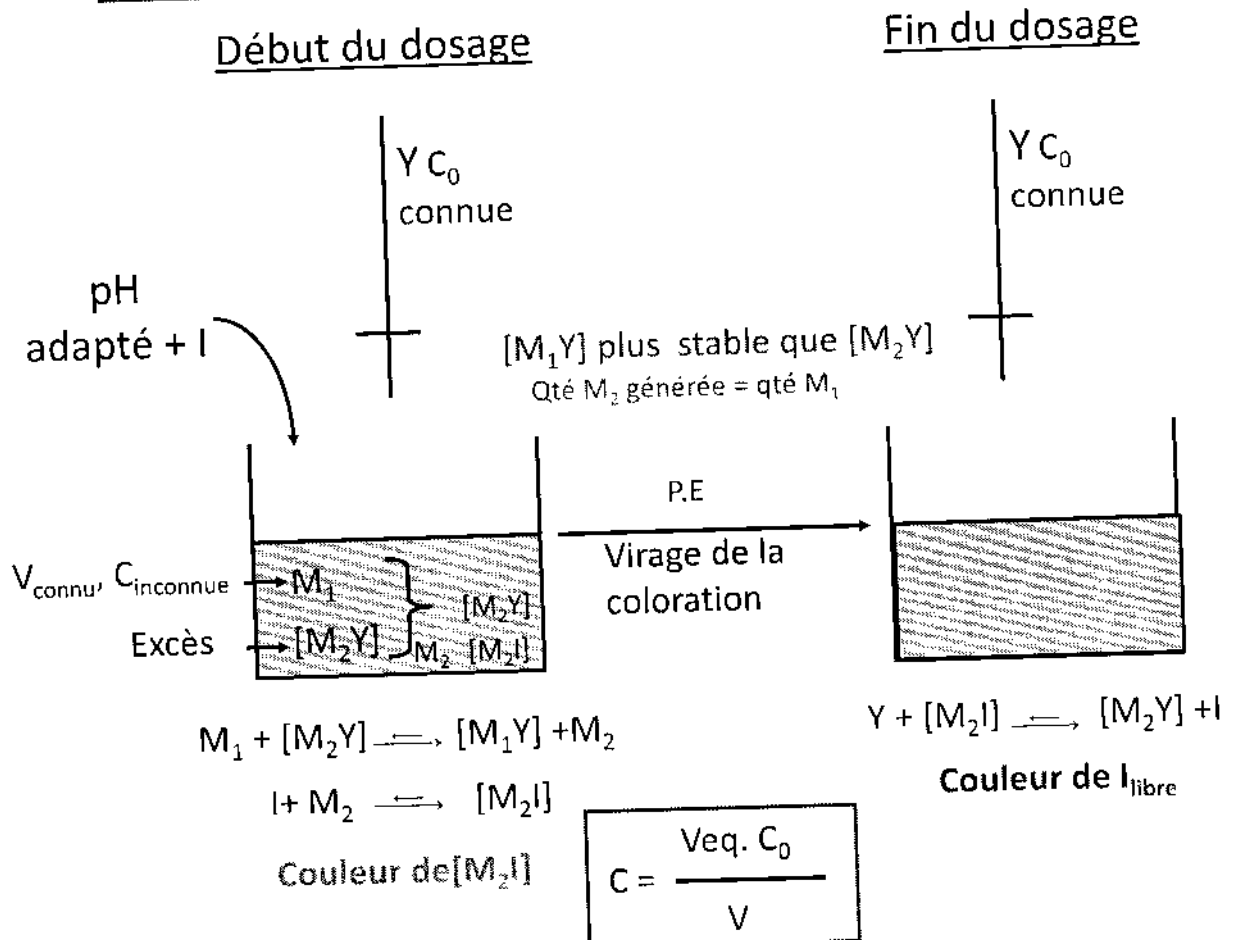


Figure 10: représentation schématique du titrage par déplacement des ions M par le complexon III

3- Dosage par déplacement (par substitution)



A- Analyse qualitative:

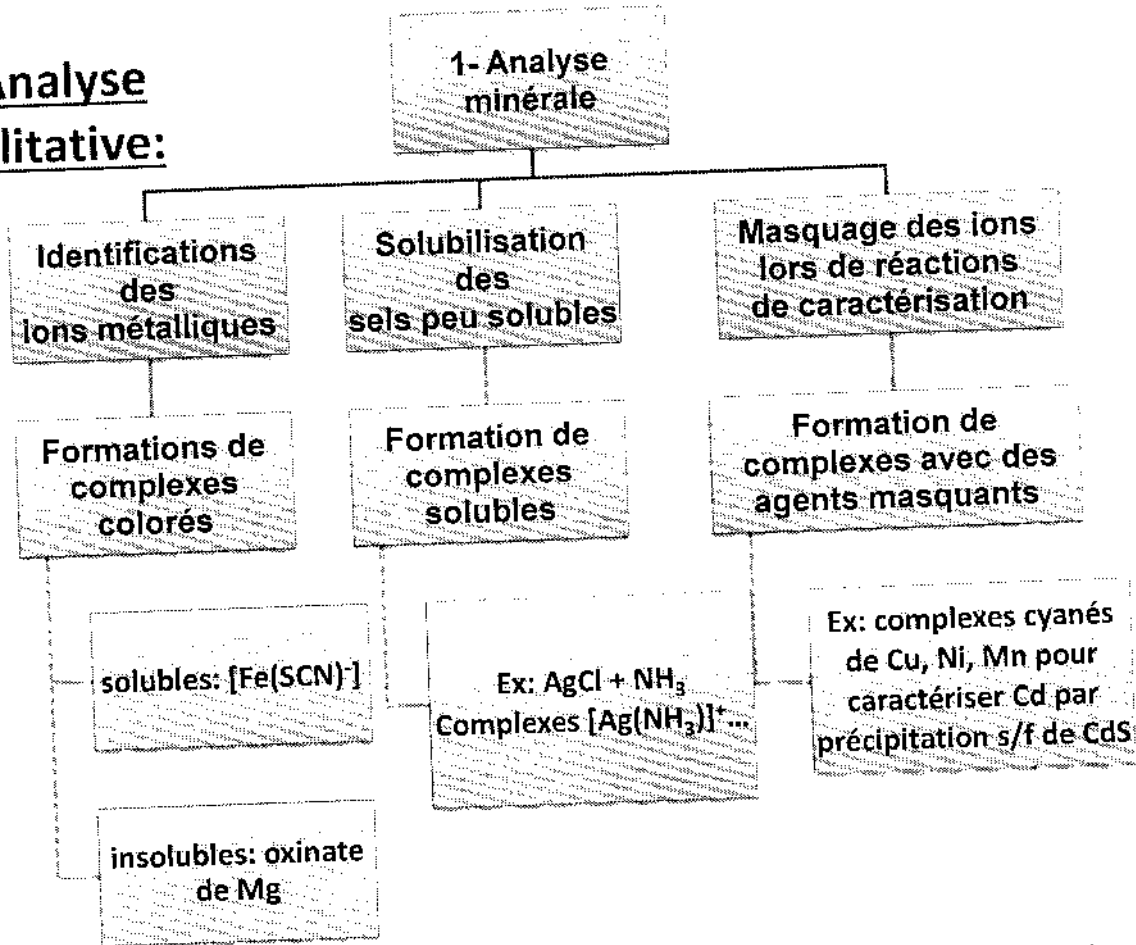


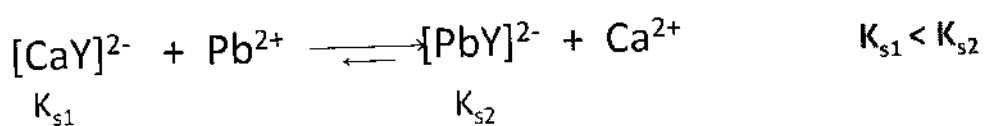
Figure 11 : exemples d'applications complexométriques en analyse minérale

2- Applications thérapeutiques qualitatives:

• Traitement des intoxications par certains métaux:

- Lorsqu'un métal toxique est présent dans l'organisme en quantités importantes.
- Il est possible de réduire cette toxicité ou de l'éliminer par l'administration d'un médicament chélateur (coordinateur).
- Formation de chélate/ complexe.

Ex: traitement du saturnisme par l'administration du chélate $[CaY]^{2-}$



Ca^{2+} moins toxique
que Pb^{2+}



Élimination du chélate de
plomb par voie urinaire

• Interactions médicamenteuses

